



Joana Sadio Ribeiro

Licenciada em Ciências da
Engenharia Química e Bioquímica

**Efeito do teor em Y_2O_3 nos catalisadores suportados de
8%Ni/ α - Al_2O_3 durante a Reação de Oxidação Parcial do
Metano para produção de Hidrogénio**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Fábio Barboza Passos, Universidade Federal Fluminense

Co-orientador: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Prof. Doutor Fábio Barboza Passos

Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio 2015

Joana Sadio Ribeiro

Licenciada em Ciências da
Engenharia Química e Bioquímica

**Efeito do teor em Y_2O_3 nos catalisadores suportados de
8%Ni/ α - Al_2O_3 durante a Reação de Oxidação Parcial do
Metano para produção de Hidrogénio**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Fábio Barboza Passos, Universidade Federal Fluminense

Co-orientador: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Prof. Doutor Fábio Barboza Passos

Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Maio 2015

Indicação dos direitos de cópia

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado o crédito ao autor e editor.

Resumo

Neste trabalho avaliou-se o desempenho de cinco catalisadores de Níquel suportados em α -Alumina, com diferentes teores em Ítria, durante a reação de Oxidação Parcial do Metano para a produção de Hidrogénio: 8%Ni/ α -Al₂O₃, 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃, 8%Ni/2,5%Y₂O₃. α -Al₂O₃, 8%Ni/5%Y₂O₃. α -Al₂O₃ e 8%Ni/Y₂O₃.

Foram realizados testes catalíticos numa Unidade de Reação acoplada a um equipamento de análise, microGC. A reação decorreu à temperatura de 800 °C, num reator laboratorial de quartzo, durante 18 horas, com uma mistura pura de CH₄ e O₂ (*Condição Concentrada*). Os resultados demonstraram um aumento de atividade para os catalisadores de suporte misto com maior teor em Y₂O₃.

Usando o mesmo procedimento, a reação de OPM foi realizada também para outra mistura reacional de CH₄ e O₂, mas agora diluída em Hélio (*Condição Diluída*). Estes resultados permitiram avaliar a velocidade de reação e a atividade dos catalisadores (TOF), para diferentes valores de temperatura, numa situação inicial de ausência de coque. Numa segunda etapa, avaliou-se o desempenho dos mesmos materiais durante 2 horas de reação à temperatura constante de 800 °C.

Finalmente, através da técnica de caracterização de XPS, identificaram-se as espécies presentes na superfície dos catalisadores. Os resultados sugerem que há formação de um composto intermediário NiYO₃ formado entre o metal e o promotor Y₂O₃, conferindo atividade e estabilidade aos catalisadores e reduzindo a deposição de coque. O catalisador com maior teor em Y₂O₃ (8%Ni/5%Y₂O₃. α -Al₂O₃) foi o mais beneficiado com a adição do promotor, demonstrando melhor desempenho para a produção de H₂ na Reação de Oxidação Parcial do Metano.

Palavras-Chave: *Níquel, Óxido de Ítrio, Oxidação Parcial do Metano, Hidrogénio.*

Abstract

Nickel catalysts supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were studied in the synthesis gas reactions through Partial Oxidation of Methane. The $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts showed a good performance in relation to the activity and selectivity, comparable to that of the $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The $8\%\text{Ni}/5\%\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst showed a high CH_4 conversion of 73% at a $\text{CH}_4:\text{O}_2$ ratio of 2, and a selectivity of 50% at 800 °C. All the catalysts showed high levels of stability during 18 hours, due to the strong inhibition of the carbon formation during the reaction.

Probably in this case, the synthesis-gas production proceeded through a two-step reaction of methane combustion to given H_2O and CO_2 , followed by the reforming of methane from CO_2 and Steam.

Partial Oxidation of Methane experiments were also performed with 80%He and 20% $\text{CH}_4:\text{O}_2$ (2:1).

The $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts presented better activity and stability for the reaction, in spite of some external diffusion problems at high temperatures, and probably sintering of the catalysts. The improved stability of supported catalysts $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was observed due to minimization of coke formation on the surface of nickel particles.

The catalysts were characterized by XPS and the results showed that the Yttria promoted Ni catalysts had more NiO than the others, probably due to the easiest reduction of the promoted catalysts. An intermediate compound NiYO_3 was supposed to exist on Ni catalyst supported on $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ confirming the importance of it on the results of the POM reaction.

Keywords: Nickel, Yttria, Partial Oxidation of Methane, Hydrogen.

Índice de Conteúdos

Resumo.....	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos e Nomenclatura	xix
1. Introdução	1
2. Enquadramento Teórico	3
2.1 Produção de Gás Síntese	3
2.2 <i>Reforming</i> Catalítico do Metano	4
2.2.1 Reforming a Vapor (RV)	5
2.2.2 Oxidação Parcial (OPM)	6
2.2.3 Reforma Autotérmica (RAT)	9
2.3 OPM sobre catalisador de Níquel suportado	11
2.3.1 Metal	12
2.3.2 Suporte	13
2.3.3 Promotor	14
2.3.4 A Reação	14
2.4 Interação metal-suporte	16
2.4.1 Adsorção	17
2.5 Mecanismo da Reação	19
2.6 Caracterização	21
2.6.1 Preparação dos Catalisadores	22
2.6.2 Caracterização Física e Química	23
2.6.3 Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X	25
2.7 Desativação Catalítica	30
3. Materiais e Métodos	33
3.1 Reação de Oxidação Parcial do Metano	33
3.1.1 Testes Catalíticos	34
3.1.2 Análise de Efluentes	40
3.2 Espectroscopia de Fotoeletrões de raios-X	41
3.2.1 Procedimento	42

4.	Análise e discussão dos Resultados.....	45
4.1	Testes Catalíticos (Condição <i>Concentrada</i>)	45
4.2	Testes Catalíticos (Condição <i>Diluída</i>)	51
4.3	Espectroscopia de Fotoeletrões de raios-X.....	57
5.	Conclusões.....	81
6.	Sugestões	83
7.	Bibliografia	85
8.	Anexos.....	95
	Anexo 1 - Caraterização dos Catalisadores	95
	Anexo 2 - Cálculo de Conversão e Seletividade	97
	Anexo 3 – Calibração do microGC.....	101
	Anexo 4 - Espectros de XPS.....	107

Lista de Figuras

Figura 1 – Variação da Conversão de Metano com a Temperatura, de acordo com [a] o rácio CH_4/O_2 da corrente de alimentação, e [b] a pressão no sistema (Enger, Lodeng, & Holmen, 2008).	8
Figura 2 - Exemplo da representação da estabilidade térmica das várias Aluminas, publicado por Season para as suas marcas PURAL e CATAPAL (Puralox-Catalox).....	13
Figura 3 – Mecanismo direto proposto para a reação de Oxidação Parcial do Metano sobre um catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Lu, Xue, Yu, Liu, & Shen, 1998)	20
Figura 4 – Modelo mecanístico definido por 4 <i>regimes cinéticos</i> proposto para a Reação de OPM sobre clusters de Platina (Chin, Buda, Neurock, & Iglesia, 2011)	21
Figura 5 - Representação do intervalo entre os picos das transições de fotoeletrões do átomo de Níquel por incidência de um feixe de Raios-X $\text{AlK}\alpha$ (Wagner, 1979).....	27
Figura 6 - Espectros de XPS para as espécies de Níquel presentes nos catalisadores (a) (10.2Ni,3.4Co), (b) (15.0Ni,5.0Co), (c) (19.4Ni,6.4Co) (Enger, Lodeng, Walmsley, & Holmen, 2010)	30
Figura 7 - Demonstração concetual da deposição de Carbono na superfície do catalisador, ao longo do tempo, durante a Reação de decomposição do Metano (Abbas & Daud, 2010). ..	31
Figura 8 - Unidade de Reação; (1) - Painel de Gases; (2) - Medidor de Caudal; (3) - Válvulas de alimentação ao Reator; (4) - Forno; (5) - Condensador; (6) - Cromatógrafo; (7) - Medidor de Caudal manual; (8) - Cronómetro; (9) - Sensor/Indicador de gases (CO , CO_2 , H_2);.....	34
Figura 9 - Preparação da amostra de catalisador; (1) - Lã de Quartzo; (2) - Reator com 1,3cm de diâmetro; (3) - Estilete para manipulação da lã no reator;	35
Figura 10 - Agilent 3000A microGC, o equipamento utilizado como método de análise neste trabalho.	40
Figura 11 - Conversão do Metano para cada um dos catalisadores durante o período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano.	46
Figura 12 - Seletividade dos catalisadores para o Hidrogénio durante o período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano.	47
Figura 13 - Seletividade dos catalisadores para o Monóxido de Carbono durante um período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano.	48
Figura 14 - Seletividade dos catalisadores para o Dióxido de Carbono durante um período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano.	49

Figura 15 - Conversão de Metano ao longo do tempo por variação da Temperatura (10°C/min) no interior do reator. Mistura Reacional: 80%He + 13,3%CH ₄ + 6,6%O ₂	52
Figura 16 - Registo de conversão em Metano para os catalisadores em estudo durante duas horas de reação de OPM, à temperatura de 800 °C.....	56
Figura 17 - Survey da amostra de 8%Ni/α-Al ₂ O ₃ depois de calcinada e ativada (grupo A); Os principais picos de interesse que representam a composição à superfície do catalisador são Ni 2p – 854,08 eV, O 1s – 531,08 eV, C 1s – 286,08 eV, Al 2p – 74,08 eV;	58
Figura 18 - Survey da amostra de 8%Ni/α-Al ₂ O ₃ depois da Reação de OPM (grupo B); Os principais picos de interesse que representam a composição à superfície do catalisador são Ni 2p – 854,58 eV, O 1s – 530,58 eV, C 1s – 284,08 eV, Al 2p – 73,08 eV;.....	59
Figura 19 - Resultados de XPS ao elemento de Al; 8%Ni/α-Al ₂ O ₃ ([a] e [b]), 8%Ni/2%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([c] e [d]), 8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([e] e [f]) são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas pós Reação OPM (B).	61
Figura 20 - Resultados de XPS ao elemento de Al; 8%Ni/5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([g] e [h]) é o catalisador das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas pós Reação OPM (B).	62
Figura 21 - Resultados de XPS ao elemento de Y; 8%Ni/Y ₂ O ₃ ([a] e [b]), 8%Ni/2%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([c] e [d]), 8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([e] e [f]) são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas pós Reação OPM (B).	65
Figura 22 - Resultados de XPS ao elemento de Y; 8%Ni/5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([g] e [h]) são as amostras do catalisador (A) calcinada e activada, e (B) usada pós Reação OPM.	66
Figura 23 - Resultados de XPS ao elemento de O; 8%Ni/α-Al ₂ O ₃ ([a] e [b]), 8%Ni/Y ₂ O ₃ ([c] e [d]), 8%Ni/2%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([e] e [f]) são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas para Reação OPM (B).	68
Figura 24 - Resultados de XPS ao elemento de O; 8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([e] e [f]) e 8%Ni/5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([g] e [h]) são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas para Reação OPM (B).	69
Figura 25 - Resultados de XPS ao elemento de Ni; 8%Ni/α-Al ₂ O ₃ ([a]), 8%Ni/Y ₂ O ₃ ([b]), 8%Ni/2%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([c] e [d]) são os catalisadores de amostras calcinadas e ativadas (A) e de amostras usadas na Reação de OPM (B).	71
Figura 26 - Resultados de XPS ao elemento de Ni; 8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([g] e [h]) e 8%Ni/5%Y ₂ O ₃ .α-Al ₂ O ₃ ([i] e [j]), os catalisadores de amostras calcinadas e ativadas (A) e de amostras usadas na Reação de OPM (B).	72

Figura 27 - Resultados de XPS ao elemento de C; 8%Ni/ α -Al₂O₃ ([a]), 8%Ni/Y₂O₃ ([b]), 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([c]), 8%Ni/2,5%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([d]) e 8%Ni/5%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([e]), das amostras usadas na Reação de OPM. 76

Figura 28 – Referência do espectro de XPS de Al 2p (Surface Science Western, 2013). 107

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação entre os Processos de Reforma do Metano, principais vantagens e desvantagens (Ahmed, Aitani, Rahman, Al-Dawood, & Al-Muhaish, 2009); (Holladay, Hu, King, & Wang, 2009);	10
Tabela 2 - Caraterísticas dos reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores em estudo.....	22
Tabela 3 - Energias de Ligação conhecidas dos níveis energéticos do elemento de Níquel (Thermo Fisher Scientific, 2003).	28
Tabela 4 – Composição das correntes de alimentação das duas condições.	33
Tabela 5 – Condições de operação das etapas dos Testes Catalíticos aos catalisadores durante as reações de Oxidação Parcial do Metano (Condição <i>Concentrada</i>).....	37
Tabela 6 - Condições das etapas que compõem os Testes de Atividade aos catalisadores, durante as Reações de Oxidação Parcial do Metano (Condição <i>Diluída</i>).	38
Tabela 7 – Relação entre a produção de Hidrogénio e de Monóxido de Carbono, de acordo com o consumo de Metano ao longo do período da Reação.	48
Tabela 8 - Resultados de taxa de reação de cada um dos catalisadores para a Reação de OPM (Condição <i>limpa</i>).	53
Tabela 9 – Cálculo de "dispersão aparente" a partir dos resultados de taxa de reação de desidrogenação de ciclo-hexano (Santos D. C., 2009).	54
Tabela 10 - Cálculo de TOF de cada um dos cinco catalisadores em função da temperatura.	55
Tabela 11 - Consumo de CH ₄ ao longo do período da Reação de OPM a 800 °C para cada catalisador.....	57
Tabela 12 – Valores da posição dos picos (eV) que indentificam as transições fotoeletrónicas dos átomos de Níquel e de Carbono que se encontram na superfície dos catalisadores de NiAl, amostra calcinada e ativada (amostra grupo A) e amostra usada na Reação de OPM (amostra grupo B).	60
Tabela 13 - Resultados da análise ao elemento Al (Alumínio) em cada amostra de catalisador, antes da Reação de OPM (A) e depois (B), obtidos por Advantage e tratados por CasaXPS.	63

Tabela 14 - Resultados da análise ao elemento de Y (Ítrio) em cada amostra de catalisador, antes da Reação de OPM (A) e depois (B), obtidos por Advantage e tratados depois por CasaXPS.	67
Tabela 15 - Resultados da análise ao elemento O (Oxigénio) em cada amostra de catalisador, antes da Reação de OPM (A) e depois (B), obtidos por Advantage e tratados depois por CasaXPS.	70
Tabela 16 – Estudo do estado de oxidação do Níquel em cada amostra de catalisador, antes da Reação OPM (A) e depois da Reação de OPM (B), por análise dos resultados obtidos e tratados por CasaXPS.	73
Tabela 17 - Resultados da análise ao elemento C (Carbono) em cada amostra de catalisador depois da Reação de OPM (B), obtidos por Advantage e tratados depois por CasaXPS.	77
Tabela 18 - Razão entre a quantidade de Ítria (Y^{3+}) e de Alumínio (Al^{3+}) na superfície da amostra de cada catalisador.	78
Tabela 19 - Razão construída entre a quantidade de Níquel (Ni^0) e de Ítria (Y^{3+}) obtidas na superfície de cada amostra de catalisador.	78
Tabela 20 - Razão construída entre a quantidade de Níquel (Ni^0) e de Alumínio (Al^{3+}) obtidas na superfície de cada amostra de catalisador.	79
Tabela 21 - Resultados de Fluorescência de Raios-X.	95
Tabela 22 - Resultados de Área específica com o Método B.E.T.	95
Tabela 23 - Resultados de adsorção irreversível de H_2 pela análise de Quimissorção de H_2	96
Tabela 24 - Resultados dos teste de Capacidade de Armazenamento de Oxigénio.	96
Tabela 25 - Resultados das reações de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano.	96
Tabela 26 – Método de Análise do microGC, criado com a melhor reunião de parâmetros, que permitiu a identificação e quantificação de dos gases durante as reações.	101

Lista de Símbolos e Nomenclatura

RV – *Reforming* a Vapor

OPM – Oxidação Parcial do Metano

ATR – *Autothermal Refomring*

NiAl – Catalisador de Níquel suportado em α -Alumina, 8%Ni/ α -Al₂O₃.

NiY – Catalisador de Níquel suportado em Y₂O₃, 8%Ni/Y₂O₃.

Ni2YAl – Catalisador de Níquel em suporte misto de Ítria e α -Alumina, 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃

Ni2,5YAl – Catalisador de Níquel em suporte misto de Ítria e α -Alumina, 8%Ni/2,5%Y₂O₃. α -Al₂O₃

Ni5YAl – Catalisador de Níquel em suporte misto de Ítria e α -Alumina, 8%Ni/5%Y₂O₃. α -Al₂O₃

XPS – X-ray Electronic Spectroscopy

XRD – X-ray Diffraction

1. Introdução

O Hidrogénio é um dos elementos mais abundantes na Natureza e, embora não exista na forma elementar e não seja por si só uma fonte de energia, é portador de energia tendo um elevado potencial de aplicação.

Face às alternativas clássicas de produção, armazenamento, transporte, distribuição e conversão deste gás, novas tecnologias e novos desenvolvimentos têm sido realizados para que a sua aplicação, fortemente no sector dos transportes ou na produção descentralizada de eletricidade, possa ser uma realidade a nível global.

Desde a década de 80, principalmente durante a viragem do século, a crise energética e a preocupação com as consequências ambientais que advêm da produção de energia elétrica a partir dos combustíveis fósseis, impulsionaram o desenvolvimento de dispositivos que apresentam menos inconvenientes (Liu, Jun, Sog, & Park, 2002).

As Células de Combustível (*Fuel Cells*, em inglês) constituem um exemplo desse avanço, e há já atualmente demonstrações com reduzido impacto ambiental e elevado rendimento na conversão de Hidrogénio em eletricidade (U.S. Department of Energy, Energy Efficiency & Renewable Energy, 2011). Estes dispositivos convertem a energia química contida num combustível, rico em hidrogénio, em eletricidade. As unidades já disponíveis no mercado produzem eletricidade com eficiências entre os 40% e os 60%, com emissões reduzidas e de forma silenciosa. Libertam quantidades de calor suficiente para que seja possível produzir água quente ou vapor e, se o combustível for apenas o hidrogénio, os produtos deste processo não são mais do que energia elétrica, calor e água (Almeida & Moura).

O custo associado à operação destes dispositivos é ainda elevado e há, por isso, um enorme interesse em dar continuidade aos trabalhos de investigação que têm sido feitos, essencialmente ao nível da produção do Hidrogénio, que é fonte de alimentação destas Células de Combustível.

O Metano é o hidrocarboneto com maior rácio de H/C e, sendo o principal constituinte do Gás Natural, tem sido um dos mais utilizados na conversão em Hidrogénio, fortemente justificado pela crescente exploração e disponibilidade deste combustível fóssil no mundo (Liu, Jun, Sog, & Park, 2002).

Processos de *Reforming* de Metano para produção de Hidrogénio como *Steam Reforming* (SR), a Oxidação Parcial (OPM) e a Autothermal Refomring (ATR), catalíticos ou não-catalíticos, têm merecido grande atenção devido à sua eficiência e aos custos associados a nível industrial.

Em condições adequadas e com a utilização de um bom catalisador a Oxidação Parcial do Metano pode ser uma reação adequada usando tempos de residência e contacto muito curtos, e permitindo obter elevados valores de eficiência e alta seletividade para os produtos. Destaca-se dos demais processos por ser uma reação exotérmica e por não ser necessário adicionar água (Jin, et al., 2000).

É indicado como ideal para a síntese de produtos Fischer-Tropsch, fornecendo a estequiometria necessária de H_2/CO à sua realização. Permite ainda a aplicação garantida em Células de Combustível alimentadas a Hidrogénio (Enger, Lodeng, & Holmen, 2009).

De entre os metais de transição mais utilizados em catalisadores para estes processos, o Níquel é um dos mais adequados devido à sua disponibilidade e baixo custo. Porém, a desativação precoce destes materiais influencia fortemente a estabilidade e consequentemente o seu desempenho na reação. Assim, o estudo de catalisadores de níquel continua a ser um desafio.

Durante o ano letivo de 2013/2014, no Recat, Laboratório de Reatores e Catálise da Universidade Federal Fluminense, em Niterói-Rio de Janeiro, no Brasil, foi desenvolvido um trabalho que visa avaliar o desempenho de um grupo de catalisadores de $Ni/\alpha-Al_2O_3$ durante a reação de Oxidação Parcial do Metano para a produção de Hidrogénio.

Cinco catalisadores, **NiAl**, **NiY**, **Ni2YAl**, **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, anteriormente preparados e caracterizados num trabalho de Tese de Doutorado (Santos D. C., 2009), foram utilizados nesta Tese de Mestrado em testes de estabilidade e atividade catalítica com o objetivo de avaliar o efeito da adição do promotor de Ítria, Y_2O_3 , no desempenho de cada um deles.

Análises de Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X, XPS, realizadas antes e depois da Reação de Oxidação Parcial do Metano, completaram este estudo, tendo como objetivo identificar as espécies catalíticas presentes na superfície do catalisador.

2. Enquadramento Teórico

Apesar de haver um grande investimento em investigação e em implementação de instalações de produção de energia de fonte de energia renovável, ainda são as fontes de energia não-renovável, as fontes fósseis, que garantem o fornecimento de energia de que necessitamos.

Acredita-se que, em pouco tempo, o Hidrogénio possa ter uma percentagem de utilização superior a qualquer um dos combustíveis fósseis, nos transportes, edifícios, ou instalações energéticas. No entanto, atualmente, a produção desse gás é realizada usando combustíveis fósseis, nomeadamente o Gás Natural, permitindo o desenvolvimento dos Processos de *Reforming*.

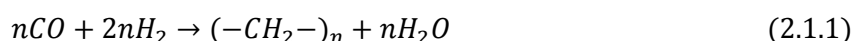
O Hidrogénio não ocorre na natureza sob a forma elementar. Para o obter, é necessário decompor outras moléculas que sejam fonte desse gás, nomeadamente hidrocarbonetos ou mesmo a água, e é necessário despende energia que não é totalmente armazenada ou aproveitada pelo Hidrogénio. É, por isso, um processo muito pouco elementar para o qual têm surgido várias alternativas, muitas delas ainda em discussão.

Os processos atualmente conhecidos para produção deste gás incluem os processos de Gasificação de carvão, Gasificação de biomassa, Eletrólise a partir de centrais térmicas (carvão, petróleo, gás natural, nuclear, etc.) ou energias renováveis (solar, eólica, térmica, etc.), Produção biológica ou de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Autoreforma (Almeida & Moura).

2.1 Produção de Gás Síntese

A produção de Gás Síntese (mistura de Hidrogénio e Monóxido de Carbono) é a opção principal e a mais valorizada pela indústria, devido à possibilidade de conversão destes gases em outros produtos e outros combustíveis de larga aplicação, designados por Produtos Fischer Tropsch.

Reação Fischer Tropsch, responsável por essa transformação (2.1.1).



Desde 1902, depois da descoberta da síntese desta mistura a partir do metano na presença de vapor, por Sabatier e Senderens (Wang Z. , 2010), esta reação surgiu como principal tema de pesquisa e de aplicação em muitos processos industriais.

Os processos de síntese de Metanol, Amónia ou produtos Fischer-Tropsch a partir do Gás Natural são exemplos de processos que têm vindo a crescer substituindo os processos a partir do Petróleo ou do Carvão. Desta forma, contribui-se para a redução da produção e emissão para a atmosfera de compostos de enxofre e outros metais pesados constituintes desses combustíveis.

Apesar de o Metano ser um constituinte principal de vários compostos orgânicos e também produto de outros processos fermentativos, é a partir do Gás Natural que se obtém em maiores quantidades. Segundo o Departamento de Energia dos EUA a procura de Gás Natural nos próximos 25 anos terá tendência para aumentar entre 40%-60% (U.S. Energy Information Administration (EIA), 2013).

Sendo o Metano o principal constituinte do Gás Natural, vários processos têm sido desenvolvidos e melhorados com vista a potenciar o valor dos compostos a partir dele produzidos. A conversão deste hidrocarboneto em outros líquidos e de maior valor acrescentado, maior utilização e maior facilidade de transporte, vem sendo cada vez mais comum nos últimos anos, principalmente para a obtenção de Hidrogénio (Holladay, Hu, King, & Wang, 2009).

O crescente desenvolvimento em torno da Ciência e da Indústria Química durante o século passado abriu caminho à Catálise Heterogénea, assim como, também esta, tem contribuído para os avanços na Indústria. Vários estudos com catalisadores têm sido dedicados aos processos de *Reforming* e à produção de Hidrogénio, para que se torne possível a sua obtenção em quantidades apreciáveis, económicas, ambientais e energeticamente viáveis (Abbas & Daud, 2010).

2.2 *Reforming* Catalítico do Metano

Vários são os desafios que estão associados aos processos de *Reforming* do Metano para produção de Hidrogénio. Por exemplo, a dissociação do Metano está dependente da energia que é necessário ceder para quebrar a ligação da molécula de gás CH_4 em $CH_3 - H$, com um

valor de 439,3 kJ/mol e, por isso, temperaturas elevadas são necessárias para que tal transformação ocorra, tipicamente acima de 800 °C.

O *Reforming a Vapor* (SR, *Steam Reforming* em inglês) foi o primeiro grande processo industrial a converter Metano em Hidrogénio, sendo que em 1924 Neumann and Jacob referiram esse processo. Outras opções mais atrativas surgiram posteriormente, a Oxidação Parcial do Metano (CPO, *Catalytic Partial Oxidation*, em inglês) por Liander e outros, e a Autoreforma do Metano (ATR, *Auto-Thermal Reforming*, em inglês). Embora estas duas últimas sejam menos eficientes na obtenção de H₂ e CO, as respetivas reações são energeticamente auto-sustentáveis, não necessitando de uma fonte externa de calor (Enger, Lodeng, & Holmen, 2009).

2.2.1 *Reforming a Vapor (RV)*

O *Reforming a Vapor* é o processo conhecido mais antigo de produção de Hidrogénio. Foi realizado pela primeira vez em 1926 e, a partir daí, muitos trabalhos surgiram para melhorar a atividade e a seletividade do processo (Peña, Gómez, & Fierro, 1996).

Este processo consiste na sequência de dois processos distintos, um fortemente endotérmico (2.2.1 e 2.2.2) e um segundo moderadamente exotérmico designado por *Water Gas Shift* (em inglês).



O vapor reage com o metano, na presença de um catalisador, para produzir hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

A reação fortemente endotérmica ocorre a 900°C e a pressões que variam entre 15 e 30 atm. O tempo de residência no reator corresponde a pouco mais que alguns segundos. É usado excesso de vapor para prevenir a formação de carbono no catalisador (1:3 de CH₄:H₂O).

Na preparação dos catalisadores para esta reação podem ser adicionados alguns compostos de Potássio, ou compostos básicos como o CaO ou o MgO, que acelerarão as reações de remoção de carbono que se podem vir a depositar na superfície dos materiais.

O rendimento em termos de Conversão de Metano é tipicamente acima de 70% neste primeiro processo, e a mistura final é composta por CO₂, H₂O, CO e H₂. Apesar de o rendimento ser elevado, esta etapa apresenta a desvantagem de ser fortemente endotérmica.

Na etapa seguinte, dá-se a reação fortemente exotérmica de oxidação de CH₄, não convertido anteriormente. Esta reação é utilizada para produzir vapor que gera energia para comprimir o gás de síntese:



O gás de síntese é depois extraído depois de uma série de etapas de purificação (Schmidt & Bharadwaj, 1995).

Estas reações podem ocorrer acompanhadas de outras, como a decomposição do metano na formação de coque, a reação de desproporção do monóxido de carbono ou a oxidação completa do metano.

2.2.2 Oxidação Parcial (OPM)

Os esforços para reduzir a utilização de vapor em processos de Reforma do Metano, minimizando os gastos de energia necessária e todos os problemas de operação associados, permitiu explorar a Reforma de Oxidação Parcial (*POM, Partial Oxidation of Methane*, em inglês) como processo alternativo.

Os primeiros investigadores a converter Metano por este processo (Liander e seus colaboradores), usaram catalisadores para produzir gás de síntese, sendo este usado no processo da Amónia. Nos últimos 20 anos novos esforços têm sido feitos para investir neste processo, desenvolvendo-se novas tecnologias que são aplicadas em outras áreas que não apenas a indústria. As Células de Combustível são um desses exemplos. Existem alternativas ao RV, energeticamente mais vantajosas e mais rápidas, para este tipo de aplicações (Enger, Lodeng, Walmsley, & Holmen, 2010).

Sendo a OPM uma reação exotérmica, com um rácio de H₂/CO igual a 2 na produção de gás síntese, torna-se interessante compreender o processo, conhecer as suas vantagens e aplicações, e usar catalisadores para otimizar o processo de obtenção de H₂.

Um das maiores desvantagens, por exemplo, é a utilização de oxigénio puro, que aumenta os custos do processo. A procura de uma tecnologia barata para a produção de oxigénio tem merecido atenção por parte de Hu e Ruckenstein, que usaram membranas permeáveis ao oxigénio para separar este gás do azoto (Ruckenstein & Hu, 1999).

A formação de Carbono na câmara de combustão que provoca deposição de “coque” e desativação dos catalisadores é outra das principais desvantagens deste processo. A formação de carbono na fase gasosa provoca também problemas de transferência de calor e danos nos equipamentos a longo prazo. Todas as desvantagens sugerem a aplicação deste processo apenas com catalisadores que possuam uma elevada estabilidade térmica e sejam mecanicamente resistentes (Schmidt & Bharadwaj, 1995)

Vários metais como o Ródio (Rh), a Platina (Pt), o Ferro (Fe), o Rúbio (Ru), o Cobalto (Co) ou o Níquel (Ni) têm sido alvo de numerosos estudos e publicações.

O processo tem vindo a ser estudado por vários grupos de investigação, e dois mecanismos distintos são possíveis para esta reação: um, proposto primeiramente por Prettre e seus colaboradores, inclui duas etapas: a combustão total do Metano com produção de água (vapor) e dióxido de carbono, que gera calor suficiente para desencadear a produção de gás de síntese por consumo do metano que ainda não reagiu, através da água e/ou do dióxido carbono produzidos. No segundo mecanismo, apoiado inicialmente por Hickman e Schmidt, o metano dissocia-se dando lugar a Carbono e Hidrogénio. Este, em seguida é dessorvido e, ao mesmo tempo, o Carbono é oxidado na superfície do catalisador. Hidrogénio e Monóxido de Carbono são os produtos primários (Jin, et al., 2000).

O conjunto total de passos que deste processo é elevado e torna pouco simples a dedução exata do mecanismo:

Reação de Combustão	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	(2.2.4)
Oxidação Parcial do Metano	$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	(2.2.5)
Oxidação Total	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2$	(2.2.6)
Water Gas Shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	(2.2.7)
Reforma a Vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	(2.2.8)
Reforma Seca	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	(2.2.9)
Hidrogenação de CO	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	(2.2.10)
Deposição de Carbono	$CH_4 \rightleftharpoons C + 4H_2$	(2.2.11)
Boudouard	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	(2.2.12)
Oxidação de CO	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	(2.2.13)
Oxidação de H_2	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$	(2.2.14)

Durante a OPM ocorrem uma série de reações secundárias que dão origem a vários produtos e subprodutos que se vão formando como intermediários.

A pressão e temperatura são parâmetros determinantes na formação dos produtos deste processo. A alteração destes parâmetros pode provocar alterações nas etapas e no mecanismo da reação (ver Figura 1).

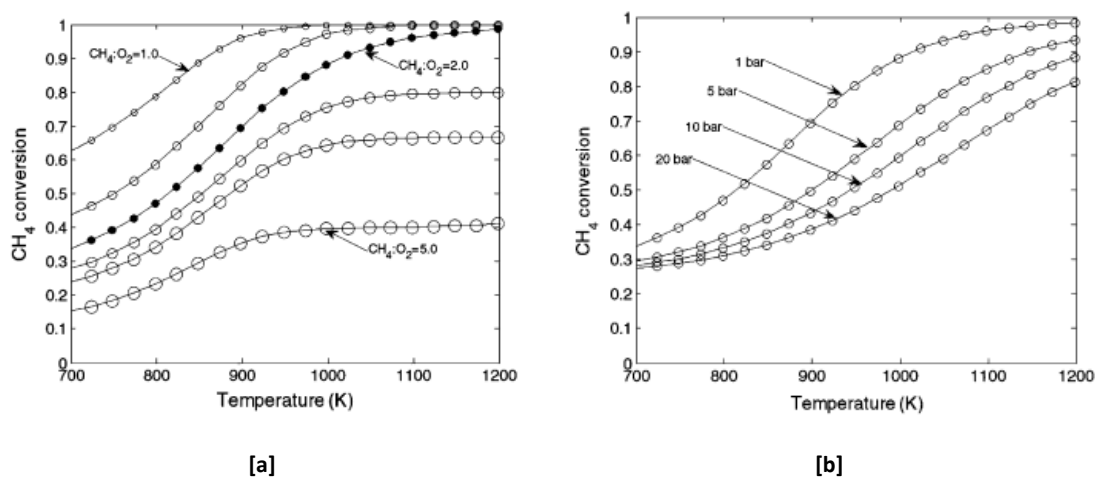


Figura 1 – Variação da Conversão de Metano com a Temperatura, de acordo com [a] o rácio CH_4/O_2 da corrente de alimentação, e [b] a pressão no sistema (Enger, Lodeng, & Holmen, 2008).

Alguns autores publicaram diferentes valores para a conversão do CH_4 e seletividade para os produtos, CO_2 e H_2O , e CO e H_2 , dependendo estes do rácio da corrente de alimentação. Demonstraram também que há uma relação entre a temperatura e a pressão consoante o rácio de CH_4/O_2 na corrente de alimentação. Até 0.5, CO_2 e H_2O são os principais produtos. Acima desse valor, H_2 e CO são os produtos preferenciais da reação de OPM. Temperatura, pressão e composição da corrente de alimentação são três das principais variáveis que intereferem no mecanismo da Reação, ou seja, no tipo de mecanismo (Enger, Lodeng, & Holmen, 2008).

Apesar de a via direta de formação de gás síntese ter sido considerada uma possibilidade, a via indireta tem vindo a ser a mais estudada e apoiada, apesar de várias controvérsias que têm surgido não só ao nível das etapas do mecanismo mas também dos próprios centros ativos. Poderá ver-se mais à frente no capítulo de Mecanismo da Reação.

2.2.3 Reforma Autotérmica (RAT)

O Processo catalítico de Autoreforma (ATR, *Catalytic Autothermal Reforming* em inglês), como é também designado, tem recebido bastante atenção nas últimas décadas. Pesquisa e desenvolvimentos recentes mostram viabilidade na geração de Hidrogénio para aplicação em Células de Combustível, através de simplicidade da forma dos dispositivos, baixas temperaturas na operação e uma eficiência superior ao processo de OPM (Lee, Applegate, Ahmed, Calderone, & Harvey, 2005).

A Reforma Autotérmica surge como uma combinação complementar dos dois processos referidos anteriormente, utilizando a energia produzida durante as etapas de oxidação parcial (reação exotérmica) para promover as etapas de reforma a vapor (reação endotérmica), permitindo obter determinado rácio H_2/CO .

Este processo apareceu em meados da década de 70, sendo realizado num único reator. Duas correntes aquecidas de alimentação são introduzidas no reator, $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ e $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, sendo misturadas para dar origem à oxidação parcial do metano. A água é adicionada para evitar a formação de Carbono e promover a mistura antecipada de CH_4 e O_2 . A Reforma opera a uma temperatura de cerca de 2000°C na zona de combustão e a cerca de $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ na zona de catalítica.

A energia térmica gerada pela OPM é absorvida pela RV e, dessa forma, surge uma diminuição da temperatura que favorece a Reação de WGS consumindo o monóxido de carbono e produzindo mais hidrogénio.

Vários estudos dedicados a este tipo de processo têm indicado o Níquel como um dos melhores catalisadores, exibindo elevada atividade e estabilidade (Hoang & Chan, 2004).

De entre os principais processos de Reforma de Metano aqui apresentados, todos eles têm vantagens e desvantagens. A principal vantagem deste processo de RAT é o facto de a reação exotérmica e a endotérmica ocorrerem em simultâneo, otimizando os custos de energia do processo (Lisboa, Maia, Moreira, & Passos, 2007).

A reação de oxidação parcial do metano (OPM) tem uma energia de ativação de 65 kJ/mol, usando o catalisador de Níquel, e de 77 kJ/mol com o de Ródio. Qualquer um destes valores é inferior a outros determinados noutros processos com catalisadores de Níquel, como por exemplo no processo de reforma a vapor (102 kJ/mol), reforma com CO₂ (105 kJ/mol) e a pirólise (99 kJ/mol).

Na Tabela 1, encontram-se algumas das características que distinguem os principais processos que foram indicados:

Tabela 1 – Comparação entre os Processos de Reforma do Metano, principais vantagens e desvantagens (Ahmed, Aitani, Rahman, Al-Dawood, & Al-Muhaish, 2009); (Holladay, Hu, King, & Wang, 2009);

Processo Reforma	Vantagem	Desvantagem
OPM	Início rápido (<10 seg.); Não necessita de H ₂ O; Necessidade baixa em desulfurização; Boa dinâmica;	Baixa eficiência em H ₂ (~20%) Necessário elevada Temperatura (~900°C) e baixa Pressão para obter Eficiência (83%-86%)
RV	Elevadas quantidade de H ₂ (~40%) Pressões elevadas não prejudicam o mecanismo Muito Eficiente (90-93%)	Dimensões do Processo Quantidades elevadas de H ₂ O Elevada Temperatura (~1000°C)
RAT	Início imediato Boa quantidade de H ₂ (~30%) Eficiente (85%-90%) Boa dinâmica	Pressões > 1000 kPa

Qualquer um destes processos de Reforma tem sido aplicado recorrendo ao uso de elementos dos grupos 8, 9 e 10 da Tabela Periódica, são exemplos o Ruténio (Ru), o Ródio (Rh), o Paládio (Pd), a Platina (Pt), o Cobalto (Co) e o Níquel (Ni). O Níquel é um dos mais utilizados devido à sua atividade, disponibilidade e baixo custo no mercado, apesar de se exigir um maior controlo de temperatura devido à deposição de carbono na superfície do catalisador.

2.3 OPM sobre catalisador de Níquel suportado

Numa fase inicial do conhecimento do processo de OPM alguns trabalhos que foram publicados passaram a servir de referência e base de estudo para muitos outros que se seguiram.

Em 1946, Prettre e seus colaboradores publicaram resultados relevantes de OPM com catalisadores suportados de Níquel, com temperaturas entre 973-1173K e pressão de 1 atm.

Em 1970, também com Níquel, Huszar e seus colaboradores verificaram alguns problemas de difusão à temperatura de 1030-1170 K, devido a uma fina camada de oxigénio que cobria a superfície do catalisador. O catalisador acabaria por desativar devido à formação de espécies de NiAl_2O_4 .

Em 1984, Gavalas e outros, estudaram o efeito das condições de calcinação e redução em catalisadores suportados de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, à temperatura de 820-1010K e rácio de CH_4/O_2 entre 1.5 – 1.7, obtendo como principais produtos da reação CO_2 e H_2O .

Só depois de 1990 é que a Oxidação Parcial do Metano ganhou mais espaço na área de investigação em processos de Reforma, sendo a Reforma a Vapor a mais utilizada até aqui.

Posteriormente surgem os primeiros estudos dedicados à influência das condições de pressão e temperatura de operação e à realização de testes catalíticos de estabilidade e atividade. Vernon e seus colaboradores, publicaram resultados de catalisadores suportados em Al_2O_3 , não só com Níquel mas também com outros metais de transição, e estudaram o efeito da pressão na conversão e seletividade.

Dissanayake e seus colaboradores identificaram no leito catalítico à temperatura de 723-1173 K, três zonas distintas nos catalisadores, NiAl_2O_4 , $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Choudhary e seus colaboradores estudaram a importância do grau de redução na criação de centros ativos, e na consequente temperatura de reação, em catalisadores de Níquel suportados

em óxidos de Lantanídeo. Reportaram ainda o efeito da deposição de coque na superfície dos catalisadores.

As propriedades do catalisador que permitem perceber o seu desempenho durante a Reação de OPM estão intimamente ligadas à composição do material, não só em termos de suporte e substâncias ativas, mas também à tecnologia de preparação dos mesmos. Os métodos de preparação e as operações escolhidas dependem, obviamente, das matérias-primas usadas na preparação do catalisador: o tipo de suporte, o tipo de metal, os promotores e, não menos importante, os precursores de alguns destes intervenientes. (Figueiredo & Ribeiro, 2007)

Ouaguenouni e seus colaboradores usaram catalisadores de Níquel preparados pelos métodos de co-precipitação e sol-gel, calcinados a 750 °C e a 900 °C (designados respetivamente por CP750 e CP900, SG750 e SG900) para produzir gás síntese pela OPM. A temperatura de calcinação é indicada como fator determinante. Os catalisadores CP900 e SG900 apresentaram valores de conversão de metano perto dos 80%. As seletividades rondam os 60% e os 70% para o Hidrogénio e o Monóxido de Carbono, respetivamente, e cerca de 25% para o Dióxido de Carbono. O autor relacionou também a atividade dos materiais com o tipo e o tamanho das espécies presentes na superfície, justificando os baixos valores de atividade observados para os catalisadores SG750 e CP750 com sinterização das partículas de metal (Ouaguenouni, Benadda, Kiennemann, & Barama, 2009)

2.3.1 Metal

Para a Oxidação Parcial do Metano, dois grupos de catalisadores heterogéneos têm sido alvo de investigação considerando o tipo de metal que compõe a fase ativa, o grupo dos metais de transição nobres e o grupo dos metais de transição não-nobres. O Níquel é um metal de transição não-nobre, número 28 na Tabela Periódica, e é sobre ele que será dedicado este estudo (ver Anexo 1, Tabela Periódica).

Ocorre frequentemente na forma de Ni^{2+} na maioria dos complexos, que gerlamente são quadro-planares ou octaédricos. Porém, pode também ser encontrado nos estados de oxidação de (-I) a (+IV), embora sejam mais instáveis. Facilmente se oxida se exposto ao ar.

Os catalisadores de Níquel suportados têm-se demonstrado bastante competitivos economicamente em processos de Reforma, relativamente a outros metais, mais nobres, e apresentado excelente atividade nesse tipo de reações. No entanto, a desativação e a deposição

de carbono apresentam-se particularmente prejudiciais no desempenho do catalisador para essas reações, surgindo algumas alternativas que podem evitar ou minimizar esse fenómeno. Uma delas é a adição de promotores.

2.3.2 Suporte

O suporte é responsável pela porosidade e resistência mecânica do catalisador, podendo ainda apresentar também atividade catalítica.

O suporte escolhido para a preparação dos catalisadores em estudo é a Alumina, mais precisamente, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este composto é um óxido de estrutura cristalina obtido por elevação controlada de temperatura a partir da Bohemite (AlOOH). É a forma mais estável e, por isso, fortemente usada na grande maioria dos catalisadores industriais (Figura 2). Cristaliza no sistema romboédrico-hexagonal, com uma dimensão da célula unitária de 0,4-0,5 nm, apresentando assim uma porosidade e área específica reduzidas, cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. (Figueiredo & Ribeiro, 2007).

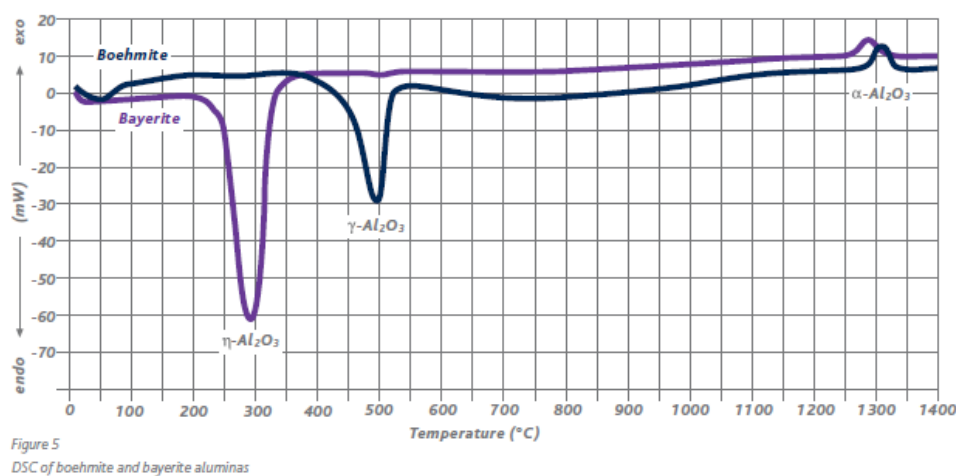


Figura 2 - Exemplo da representação da estabilidade térmica das várias Aluminas, publicado por Season para as suas marcas PURAL e CATAPAL (Puralox-Catalox).

Dada a sua estabilidade física, química e resistência mecânica, este material é frequentemente utilizado como suporte em processos de Reforma. Por outro lado, a fraca reatividade que caracteriza o composto torna a interação metal-suporte bastante fraca (Pompeu, Gazzoli, & Nichio, 2009). Neste sentido, a adição de um segundo interveniente que possa melhorar essa interação pode ser uma boa solução, designa-se por Promotor.

2.3.3 Promotor

Um catalisador ao qual foi adicionado um promotor é crucial numa reação de OPM, na medida em que a redução do centro ativo é fortemente influenciado pelas interações estabelecidas entre o promotor e a espécie ativa.

Um promotor é uma espécie de aditivo que intervém no catalisador modificando as suas propriedades ao nível do centro ativo, seja no suporte ou mesmo no metal, alterando ou anulando o local de adsorção da molécula de reagente, e/ou interferindo na força dessa ligação. De acordo com a sua função o promotor é designado por promotor estrutural ou promotor eletrónico. O promotor estrutural modifica o catalisador ao nível da geometria, alterando ou bloqueando o local de adsorção dos gases.

Embora muitas vezes seja difícil determinar com clareza qual o tipo de atuação do promotor espera-se com a sua adição uma valorização do catalisador não só em termos de seletividade como de atividade e, ao mesmo tempo, um aumento de estabilidade com a redução da deposição de carbono e de fenómenos de sinterização (ver mais à frente no capítulo Desativação).

A Ítria, Y_2O_3 , tem sido usada em várias áreas devido às suas características de estabilidade ótica, térmica e química. Como suporte e promotor tem sido usada em reações catalíticas de epoxidação de propileno, *reforming* a vapor de etanol, redução seletiva de NO, *reforming* de metano com dióxido de carbono e oxidação parcial do metano.

É um óxido metálico básico. A formação da sua estrutura, ao nível de cristalinidade e tamanho de poros, é influenciada pelas condições de preparação do suporte.

Liu e seus colaboradores revelaram em trabalhos com catalisadores de Ni/Y_2O_3 que a distribuição do tamanho de poros aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. À temperatura de $500^\circ C$, nesta etapa da preparação do catalisador as estruturas de Y_2O_3 rearranjam-se numa forma cubica o que leva à formação de poros mais pequenos e mais distribuídos, reduzindo a possibilidade de sinterização deste catalisador ao longo da reação de OPM.

2.3.4 A Reação

Apesar de Al_2O_3 , SiO_2 ou MgO serem os suportes mais utilizados em reações de OPM sobre catalisadores de Níquel muitos outros têm sido usados, como suportes únicos ou promotores,

para evitar a desativação através da deposição do carbono. São alguns exemplos elementos dos grupos alcalino-terrosos e terras raras, SiO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 e ZrO_2 .

Choudhary usou catalisadores com óxidos de terras raras impregnando cobalto (Choudhary, Rane, & Rajput, 1993). Comparativamente aos catalisadores de Níquel suportados, aqueles catalisadores demonstraram-se menos eficientes na conversão de CH_4 e na seletividade para o CO e o H_2 . Porém, a deposição de carbono é, de longe, inferior para o catalisador de CoO . O mesmo autor também demonstrou haver benefícios na eficiência da reação com a adição de metais nobres, Platina e Paládio, aos catalisadores de 18,7%Ni/ Al_2O_3 , reduzindo-se a temperatura de ignição do catalisador.

Catalisadores de Ni/ La_2O_3 e Ni/ La_2O_3 / Al_2O_3 foram estudados por Miao e seus colaboradores (Miao, et al., 1997). Substituindo o metal Níquel por Cobalto ou Ferro, a conversão de CH_4 é reduzida drasticamente, assim como a seletividade para o CO. A presença adicional de Lítio aumenta a quimissorção por CO, indicando um aumento do grau de redução ou de dispersão do metal. Lítio e Lantanídeo também reduzem a sinterização e a formação de carbono na superfície do catalisador.

Basile e seus colaboradores estudaram o desempenho de catalisadores de Níquel (10%), Ródio (1%) e Níquel-Ródio (6%-0,1%) com um tempo de residência de 12ms para a reação de OPM. O catalisador de Níquel não mostrou qualquer atividade e o catalisador de ródio mostrou-se menos ativo que o catalisador combinado. A adição de ródio ao catalisador de níquel aumentou a resistência à deposição de carbono.

Vermeiren e seus colaboradores compararam o desempenho de catalisadores de Níquel (1% e 5%) suportados em zeólitos H-Y, Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 e SiO_2 - ZrO_2 . Os catalisadores de Al_2O_3 e SiO_2 - ZrO_2 com menor teor em Níquel apresentaram maiores rendimentos que os mesmos suportes com maior quantidade do mesmo metal. Também são mais eficientes que os catalisadores de Níquel suportados no zeólito para a reação de OPM.

Liu e seus colaboradores (Liu, Wu, & He, 2014) conseguiram com os seus catalisadores de Níquel suportados em Y_2O_3 valores de conversão de CH_4 de cerca de 80% e de seletividades para o CO e o H_2 acima de 90% sem verificar sinais de desativação durante 125 horas de reação de OPM.

Torniainen e seus colaboradores (Torniainen, Chu, & Schmidt, 1994) publicaram resultados de conversão e seletividade para a reação de OPM sobre vários metais de transição diferentes, Ni, Rh, Ir e Pt, suportados em α - Al_2O_3 . O níquel e o ródio apresentaram valores semelhantes na conversão de CH_4 com um rácio de CH_4/O_2 perto de 1,6. O ródio demonstrou ser mais seletivo

para o CO, mas o níquel apresenta maior seletividade para o H₂. Os restantes catalisadores apresentam valores inferiores nos respetivos rendimentos.

Nichio e seus colaboradores, com catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃, obtiveram diferentes resultados de estabilidade devido à alteração do precursor de Níquel durante a etapa de impregnação. Para o Ni(NO₃)₂ verificou-se a formação de filamentos e encapsulamentos de carbono, no entanto para o precursor Ni-acetilacetato a estabilidade foi afetada por sinterização das partículas do metal (Enger, Lodeng, & Holmen, 2009).

Ruckenstein (Ruckenstein & Hu, 1999) publicou estudos catalíticos de oxidação parcial do metano sobre NiO/MgO. A mistura destes óxidos, sob elevadas concentrações de NiO e determinadas condições de preparação, confere estabilidade ao catalisador e mostra elevada atividade e seletividade para o CO e o H₂. Usando o método de impregnação na preparação dos catalisadores e calcinando a 800 °C durante 14h, a conversão de CH₄ atinge 87% e a seletividade para os produtos ultrapassa os 90%, tanto para o CO como para o H₂.

Daniele Santos (Santos D. C., 2009) verificou que o aumento do teor em Y₂O₃ nos catalisadores de Ni/Al₂O₃ no catalisador induziria um aumento da interação entre a espécie NiO e a Y₂O₃ dando origem à possível formação de NiYO₃, um composto com uma força de ligação superior a NiO.

Fu e seus colaboradores, provaram que modificando um suporte de Al₂O₃ com a utilização de diferentes óxidos, incluindo Y₂O₃, a resistência ao carbono seria melhorada.

Wang e outros (Wang, Wang, Hong, Li, & Zhang, 2009), estudaram catalisadores de níquel suportado em zircónia e promovidos com Y₂O₃ e verificaram um aumento de seletividade para o monóxido de carbono e para o Hidrogénio durante a OPM.

Liu e seus colaboradores (Liu, Wu, & He, 2014) mostraram recentemente que há um aumento da estabilidade para a reação de OPM em catalisadores de Ni/Y₂O₃ e uma maior resistência à deposição do carbono.

2.4 Interação metal-suporte

O tipo de suporte, o metal impregnado e as interações criadas entre ambos são fundamentais para a criação da estrutura do catalisador, que se pretende porosa e mecanicamente resistente para uma Reação de *Reforming*.

Com o objetivo de aumentar a área de metal disponível à superfície, o níquel tem sido bastante estudado em suportes de áreas elevadas como a Sílica ou a Alumina. Outros como ZrO_2 , MgO e La_2O_3 , pelo reduzido número de sítios ativos, garantem uma maior estabilidade devido à reduzida deposição de carbono e elevada atividade. Porém, muitos são os autores que, apesar de reconhecerem a importância da natureza dos suportes e as suas propriedades químicas e físicas, afirmam que a atividade de um catalisador de Níquel depende essencialmente do grau de redução do metal e da sua dispersão sobre o suporte (Montoya, Romero-Pascual, Gimon, Angel, & Monzón, 2000).

A redução do níquel em catalisadores suportados é difícil. E o equilíbrio conseguido entre o óxido de níquel e o hidrogénio depende da interação que se estabelece entre o níquel e o suporte. Estudos publicados revelam que a redução incompleta do níquel está então relacionada com a ligação forte que se estabelece do metal com a alumina. Esta depende do teor em níquel que se impregnou no suporte e das condições de preparação do catalisador, principalmente da temperatura de calcinação (Li & Chen, 1995). Há ainda outros aspetos importantes que se podem considerar, ao nível da morfologia entre ambos. Uma é a possibilidade de ocorrer alterações eletrónicas no óxido de níquel devido às características físicas e químicas do suporte, durante a etapa de redução. E outra é a formação de iões Ni^{2+} na forma tetraédrica ou octaédrica em locais do suporte, dando origem à formação e dispersão de cristalites de diferentes tamanhos. No entanto, é a força da interação que se estabelece entre o metal e o suporte que é responsável pelo maior ou menor grau de redução do catalisador.

Especificamente em relação à $\alpha-Al_2O_3$, que é classificada como um óxido neutro, existe alguma reatividade na sua superfície que pode ser responsável pela dissociação de algumas moléculas polares, tais como a água, induzindo por permuta iónica uma situação de equilíbrio em solução. Este aspeto é importante durante a impregnação do níquel, e pode ser relevante na interação que se estabelece entre o metal e o suporte, essencialmente ao nível do precursor do metal (Figueiredo & Ribeiro, 2007).

2.4.1 Adsorção

A estrutura do catalisador e a distância interatômica entre metal e suporte influenciam a geometria da superfície e, por consequência, a adsorção das moléculas e a Atividade catalítica do material (Schmal, 2011).

Para compreender a atividade catalítica é importante referir o Princípio de Sabatier (Lattes, 2013). Segundo o Químico francês, Paul Sabatier, há uma estabilidade ótima na força de adsorção do intermediário formado entre o reagente e os centros ativos do suporte. Neste ponto a atividade do catalisador é máxima (Wang Z. , 2010).

Conhecendo o calor de formação dos compostos que adsorvem na superfície do catalisador é possível estabelecer-se uma relação direta e proporcional com o **calor de adsorção** dos mesmos e estimar a **força de adsorção**. Conhecendo a força de adsorção e a dispersão do metal no suporte, é possível obter uma relação, desta vez inversa, com a atividade do catalisador. Estas relações podem ser usadas mas é importante que as análises de caracterização e os resultados sejam coerentes.

Os catalisadores de Níquel têm sido largamente utilizados em trabalhos de Espectroscopia de Infra-Vermelhos e algumas informações a respeito da composição da superfície e da forma como a adsorção influencia a atividade das reações podem ser bastante úteis neste trabalho.

O estudo da adsorção de moléculas de CO, por exemplo, na estrutura da superfície do catalisador permite conhecer não só a composição da própria superfície como a natureza das ligações que se formam entre as moléculas do suporte e as moléculas adsorvidas, assim como conhecer as várias espécies que compõem os centros ativos.

Catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃ com diferentes teores em Níquel (0,4%; 0,8%; 1%; 1,6%) foram reduzidos a 400°C e a 550°C por Poncelet e seus colaboradores (Poncelet, Centeno, & Molina, 2005). Bandas de comprimento de onda entre as regiões (2050-2120 cm⁻¹) indicam um baixo nível de redução do metal e um alto nível de dispersão (com ligações maioritariamente lineares entre o CO e o Ni). Valores inferiores a 2050 cm⁻¹ indicam baixa dispersão metálica (com ligações em forma de ponte). Acima de 2120 cm⁻¹ há indicação de fraca redução (sem registo de dispersão).

Os resultados de Poncelet, apesar de algumas variações devido ao teor em Níquel, demonstraram a presença de espécies de metal na forma Ni^0 e/ou $Ni^{\delta+}$ nas regiões de moderada-alta dispersão com ligação linear a CO. Assim como a presença de alguns aglomerados de níquel com ligações em ponte. Nenhuma ligação de adsorção a espécies de Ni^+ ou Ni^{2+} foi encontrada.

2.5 Mecanismo da Reação

A reação catalítica inicia-se com a adsorção de uma molécula de reagente, ou grupo de átomos, de forma mais ou menos fraca (fisissorção ou quimissorção, respetivamente) na superfície no catalisador. Nos centros ativos as moléculas são transformadas noutros compostos e desorvidos como produtos da reação.

O mecanismo de uma reação depende do tipo de catalisador escolhido. Especificamente para a Reação de Oxidação Parcial do Metano, o metal escolhido é determinante na dissociação do Metano, nos locais preferenciais de ligação, na estabilidade da espécie na superfície, no tempo de residência das espécies ativas e na influência dos átomos de Oxigénio no suporte (Enger, Lodeng, & Holmen, 2008).

É essencial conhecer a composição do catalisador, interna e superficial, as mudanças que podem ocorrer (mudanças de fase, superficiais ao nível dos centros ativos, sinterização, etc.) e prever a natureza da interface, as espécies que serão adsorvidas e que tipo de ligações se estabelecerá com a superfície do catalisador.

O Mecanismo de Reação de Oxidação Parcial sobre o catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem sido alvo de várias controvérsias desde a primeira proposta feita por Pettre e seus colaboradores. Uma das vias possíveis desse mecanismo baseia-se na formação dos produtos de interesse obtidos diretamente da conversão do metano e do oxigénio, chamado Mecanismo Direto (ver Figura 3). Um outro, Mecanismo Indireto, divide-se em duas etapas principais em que os produtos de interesse se obtêm por conversão de compostos intermediários.

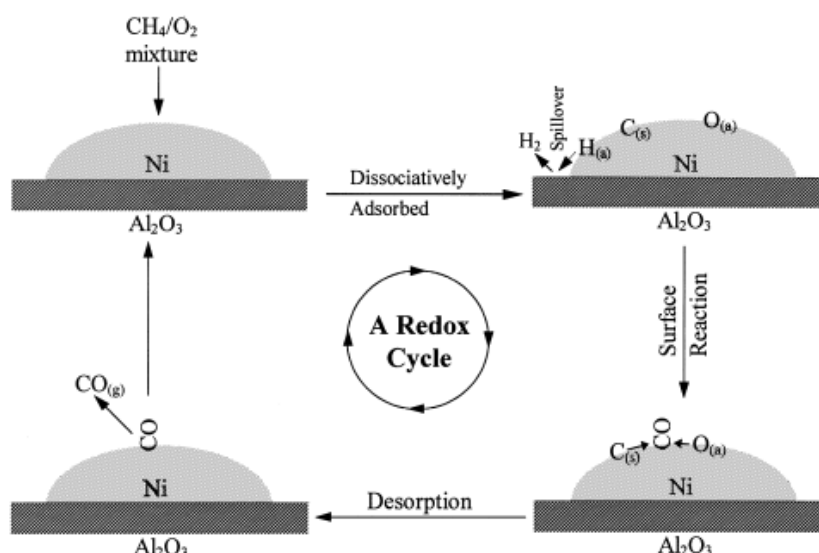


Figura 3 – Mecanismo direto proposto para a reação de Oxidação Parcial do Metano sobre um catalisador de Ni/Al₂O₃ (Lu, Xue, Yu, Liu, & Shen, 1998) .

As condições termodinâmicas têm um papel muito importante no processo catalítico. Num sistema de reações em que existe mais do que uma reação reversível, podem ser várias as vias de obtenção de produtos e sub-produtos. Para a Reação de OPM sobre catalisadores de Níquel, o mecanismo por via indireta tem sido o mais aceite, mais reportado e publicado.

O mecanismo proposto por Jin e seus colaboradores começou por ser bastante referenciado em muitos estudos (Jin, et al., 2000). As etapas que o definem dependem, essencialmente, do número de coordenação do metal onde as moléculas de gás são adsorvidas. Sobre os centros ativos do metal, Ni^0 , o CH_4 é ativado gerando H_2 e $Ni \cdots C$ ligado à superfície. O_2 é ativado gerando espécies de $Ni^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$. O CH_4 é depois oxidado libertando-se CO_2 e H_2O . CO é formado a partir da reação entre as duas espécies de ligação fraca, $Ni \cdots C$ e $Ni^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$.

Realizaram-se estudos cinéticos de OPM tendo-se estudado o efeito do oxigénio nas velocidades de reação do CH_4 - O_2 (Wei & Iglesia, 2004). Estes estudos não permitiram chegar a resultados conclusivos.

Recentemente, um cenário de **4 regimes cinéticos** foi definido para a reação de oxidação de CH_4 sobre um catalisador de Platina, usando O_2 , H_2O e CO_2 como agentes oxidantes.

Esses *regimes* distinguem-se uns dos outros pelos passos elementares determinantes na reação e pelos centros ativos envolvidos, dando origem a distintos valores de velocidade de reação.

A transição entre *regimes* faz-se por alteração do revestimento de Oxigénio adsorvido na Platina (na superfície do catalisador) que depende da pressão de O_2 e do rácio O_2/CH_4 no sistema. A

pressão é responsável pelas etapas de ativação, fundamentalmente de C-H e O=O, que ocorrem em diferentes locais ou centros ativos (ver Figura 4).

De acordo com a quantidade de oxigénio adsorvido, que diminui ao longo do tempo, os centros ativos são: oxigénio-oxigénio (O^*-O^*), oxigénio-valência de oxigénio (O^*-*) e valência de oxigénio-valência de oxigénio ($*-*$) (Chin, Buda, Neurock, & Iglesia, 2011).

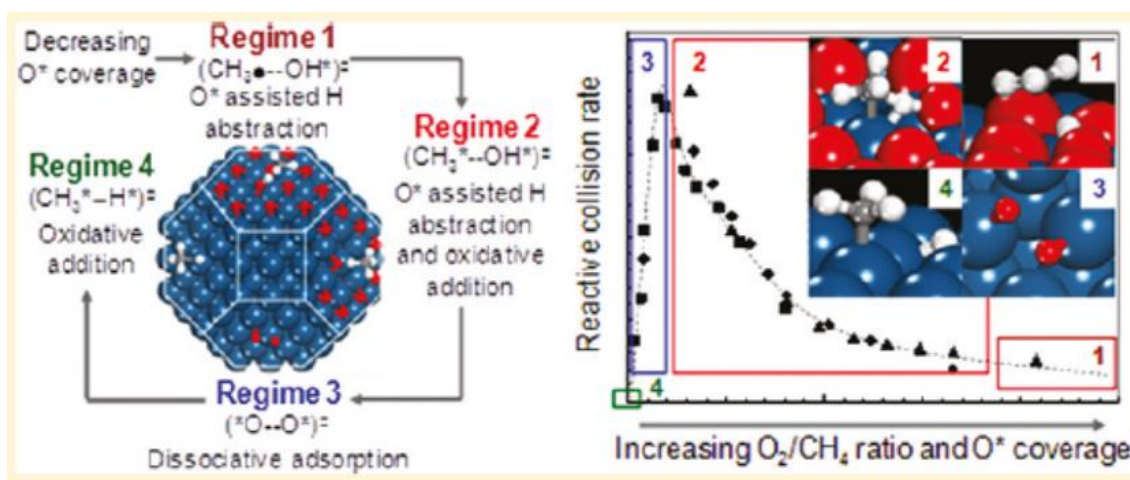


Figura 4 – Modelo mecanístico definido por 4 regimes cinéticos proposto para a Reação de OPM sobre clusters de Platina (Chin, Buda, Neurock, & Iglesia, 2011)

O Mecanismo para uma dada Reação está longe de ser simples. As condições do meio, os consumos/gastos energéticos implícitos à mistura de gases e a escolha do metal e dos restantes intervenientes na composição do catalisador, são algumas das variáveis que influenciam a definição de um conjunto de etapas que definem o mecanismo do processo.

Na realização deste trabalho, para se saber qual ou quais as etapas preferenciais durante a Reação de Oxidação Parcial do Metano, seria necessário a aplicação de técnicas que suportassem esse estudo, TPSR e DRIFTS, por exemplo.

2.6 Caraterização

A caraterização de materiais em Catálise Heterogénea é da máxima importância, não só para conhecer química e fisicamente os catalisadores, mas também, optar por métodos e processos, prever comportamentos e antecipar soluções para as etapas seguintes.

A preparação dos materiais e os resultados de caracterização são da máxima importância na preparação de um catalisador, permitindo conhecer as principais características desses materiais, as suas propriedades, e saber qual a melhor forma de abordar a análise e conclusão dos resultados obtidos nos testes catalíticos.

2.6.1 Preparação dos Catalisadores

Este e o próximo subcapítulo são dedicados à descrição resumida dos resultados obtidos na preparação e caracterização dos catalisadores utilizados no estudo do *Efeito da Adição de Y_2O_3 e CeO_2 ao Catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$ na Reação de Reforma Autotérmica do Metano*, no âmbito da Dissertação de Doutoramento da Danielle Santos (Santos & Passos, 2009). Os catalisadores de Níquel suportados em Alumina foram utilizados neste trabalho.

Todos os catalisadores, nomeadamente Níquel suportado em Alumina ($8\%Ni/Al_2O_3$), Níquel suportado em Ítria ($8\%Ni/Y_2O_3$) e Níquel suportado em Alumina com Ítria ($8\%Ni/2\%Y_2O_3.\alpha-Al_2O_3$, $8\%Ni/2,5\%Y_2O_3.\alpha-Al_2O_3$ e $8\%Ni/5\%Y_2O_3.\alpha-Al_2O_3$), foram preparados com reagentes cujas especificações estão indicadas na Tabela 2:

Tabela 2 - Características dos reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores em estudo.

Reagentes	Fornecedor	Peso Molecular (g/mol)	Descrição da forma utilizada
$\alpha-Al_2O_3$	ALCOA PTE 817	-	Granulado branco uniforme (15 μm)
$Y(NO_3)_3.6H_2O$	Aldrich	383,01	
$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	MERK	290,81	Granulado azul cristalino

Impregnação e Suportes

O modo de preparação dos catalisadores é determinante na definição da composição e da estrutura do material. Durante a impregnação a dissociação de sais precursores em solução aquosa levam à difusão do metal de Níquel na sua forma mais reduzida, Ni^0 , ou oxidada, NiO , através da área específica disponível do suporte. A impregnação seca foi o método utilizado para a preparação dos catalisadores.

A concentração da solução do precursor de Níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% em Níquel) é idêntica para todos os suportes catalíticos preparados, 1.6 M, garantindo constante o teor de 8%(m/m) de metal em todos os suportes. Depois de impregnados com Níquel, os suportes foram sujeitos a um tratamento de secagem durante 12h na estufa à temperatura de 120°C, e seguiu-se uma etapa de calcinação durante 6h numa mufla a 650°C.

Os catalisadores de Níquel em suporte misto, Alumina e Ítria ($\text{Ni}_2\text{Y} \cdot \text{Al}$, $\text{Ni}_{2,5}\text{Y} \cdot \text{Al}$ e $\text{Ni}_5\text{Y} \cdot \text{Al}$), foram preparados primeiramente com impregnação da Ítria em α -Alumina, com uma concentração específica da solução de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para cada teor de óxido pretendido (2%, 2,5% e 5%), e colocados na estufa para secar a 120°C durante 12 horas. Foram calcinados na mufla durante 6h à temperatura de 800°C e impregnados por fim com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para completar com 8%(m/m) em Níquel.

Os catalisadores de Níquel suportados em Alumina ou Ítria (NiAl e NiY , respetivamente) foram preparados por impregnação da mesma solução precursora de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.6M), secos e calcinados como todos os outros (Santos D. C., 2009).

Secagem e Calcinação

As etapas de secagem e calcinação são responsáveis pela boa ou má dispersão do metal que se rearranja na estrutura do suporte de acordo com as condições de temperatura e de duração daquelas etapas. Na secagem, à temperatura de 120°C, são evaporados a água e os nitratos provenientes dos sais, enquanto que na calcinação, à temperatura de 650°C, o metal é oxidado e estabilizado no suporte, fixando-se assim como a fase ativa do composto.

2.6.2 Caracterização Física e Química

Uma série de testes e análises de caracterização química, estrutural, morfológica e textural seguiu-se à preparação dos catalisadores.

Pelos resultados de **Fluorescência de Raios-X** (FRX) determinou-se a composição dos catalisadores, confirmando-se os valores que se esperavam obter com o procedimento de preparação (ver Tabela 21 em Anexo 1).

Pelo **Método de Brunauer, Emmett e Teller** (B.E.T.), determinou-se a Área específica de cada catalisador, permitindo avaliar as suas porosidades (ver Tabela 22 em Anexo 1). O catalisador NiY é o que apresenta maior valor de área por grama de catalisador. NiAl apresenta o menor

valor. Os catalisadores de suporte misto apresentam valores compreendidos entre aqueles dois, com uma ordem crescente de área de acordo com o maior teor em Y_2O_3 adicionado.

Por **Difração de Raios-X** (*XRD, R-ray diffraction*, em inglês) identificou-se a natureza e a estrutura cristalina dos compostos químicos presentes nos catalisadores. Os difractogramas obtidos para os suportes puros de $\alpha-Al_2O_3$ e de Y_2O_3 , e para os catalisadores suportados em $\alpha-Al_2O_3$, Y_2O_3 e $\alpha-Al_2O_3.Y_2O_3$ permitiram concluir acerca da ligação, em alguns casos, entre o suporte e as cristalites metálicas. Identificou-se a formação de uma espécie de NiO durante a etapa de calcinação na preparação do catalisador suportado em Alumina (**NiAl**). Nos catalisadores com Ítria, **NiY**, **Ni2YAl**, **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, a formação desse composto não se verifica, possivelmente devido ao aumento de dispersão do metal no suporte na presença daquele óxido, Y_2O_3 .

Pela análise de **Espetroscopia UV-Vis com Refletância Difusa** (DRS, *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*, em inglês) foi possível identificar o estado de oxidação do níquel no precursor depois de impregnado e calcinado. Tanto o **NiY** como o **NiAl** apresentam bandas na faixa de comprimento de onda características da presença da espécie de NiO na forma livre. Bandas semelhantes à do **NiAl** apareceram para os restantes catalisadores, **Ni2YAl**, **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, mas com intensidades distintas. O Níquel aparece na forma de NiO, livre ou com ligações bastante fracas com a superfície do suporte.

A **Redução à Temperatura Programada** (TPR, *Temperature Programmed Reduction*, em inglês) é uma análise, realizada antes da etapa de Ativação do metal, que permite obter o consumo de H_2 em função da temperatura. Esta técnica permite determinar as temperaturas de redução e avaliar a força de interação da fase ativa com o suporte (dispersão).

Verificou-se que há dois picos de redução para cada catalisador. O primeiro está associado às espécies de NiO livres, que são reduzidos à temperatura de $473^\circ C$ para o **NiAl** e a $382^\circ C$ para o **NiY**. O segundo pico de redução à temperatura de $565^\circ C$, corresponde à redução das espécies de NiO com iões incorporados de Al^{3+} provenientes da dissolução do composto durante a fase de preparação do catalisador. A $530^\circ C$, para o **NiY**, corresponde à redução de possíveis compostos de $NiYO_3$ formados pela ligação entre o metal e o promotor no suporte.

Os catalisadores **Ni2YAl**, **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, apresentam perfis de redução semelhantes ao anterior, **NiY**, mas a temperaturas superiores dependendo do teor em Ítria em cada um deles.

As análises de **Quimissorção** por adsorção de H_2 permitiram determinar a área e a dispersão da fase metálica em cada catalisador. Os resultados foram relativamente baixos mas verificou-se

um aumento da exposição do metal no suporte para os catalisadores com maior quantidade de Ítria (ver Tabela 23 em Anexo 1).

Os testes de **Capacidade de Armazenamento de Oxigénio** (OSC, *Oxygen Storage Capacity*, em inglês) permitiram avaliar a capacidade da Ítria (Y_2O_3) em armazenar ou libertar óxigénio, de acordo com o poder de oxidação/redução do composto em cada catalisador. Verificou-se uma diminuição do consumo de Oxigénio nos catalisadores com maior teor em Ítria (ver Tabela 24 em Anexo 1).

As reações de **Desidrogenação do Ciclohexano** são frequentemente utilizadas como testes de atividade ou como correspondente medida de área metálica dos catalisadores. Em catalisadores de Níquel há uma forte tendência para a ocorrência de uma segunda reação, a hidrogenólise do ciclohexano, que pode servir como impedimento para a formação de coque, através da adsorção de H_2 . Os resultados obtidos por este teste demonstraram uma atividade dos catalisadores para a Reação de *Autoreforming* do Metano com a seguinte ordem: $NiY < Ni_2YAl \sim Ni_2,5YAl \sim NiAl < Ni_5YAl$ (ver Tabela 25 em Anexo 1).

Todos os resultados aqui referidos, obtidos a partir de testes e análises de caracterização já realizados aos catalisadores de **NiAl**, **NiY**, **Ni₂YAl**, **Ni_{2,5}YAl** e **Ni₅YAl**, serão considerados sempre, ao longo do trabalho, como dados complementares na discussão e conclusão dos resultados da Reação de Oxidação Parcial do Metano para produção de Hidrogénio.

2.6.3 Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X

Esta técnica (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ou ESCA – *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, em inglês) é usada para análise química elementar, qualitativa e quantitativa, das camadas superficiais de uma determinada amostra. Apesar desta definição aparentemente simples, XPS é uma técnica bastante complexa.

A técnica consiste na irradiação, em condições de alto vácuo (UHV, ultra high vacuum), de fotoeletrões dos níveis energéticos mais periféricos dos átomos presentes na amostra (até cerca de 10nm de profundidade da superfície), por incidência de um feixe de radiação de raios-X ($AlK\alpha$ ou $MgK\alpha$), de energia conhecida (1486,6 eV ou 1253,6 eV, respetivamente) (Wagner, 1979).

As partículas ejetadas são identificadas por um analisador e quantificadas ($E_{Lig.}$) por diferença daquele valor de energia do feixe ($h\nu$) pelo valor de energia cinética (E_c) que representa a energia com que as partículas chegam ao detector (ver Figura 5).

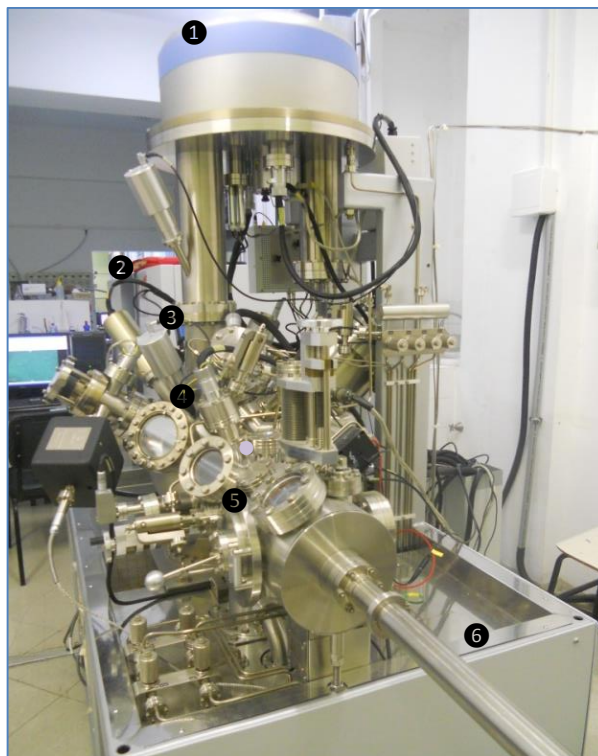


Figura 5 – Principais componentes do equipamento de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X da Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250Xi; (1) – Analisador e Detetor; (2) – Microscópio; (3) – Fonte de Luz; (4) – Câmara de Análise; (5) – Pré-Câmara, entrada da amostra; (6) – Braço de transferência da amostra;

A equação (2.7.1) é conhecida por Relação de Einstein. Φ representa a interferência do analisador do equipamento durante a análise.

$$\text{Energia Incidente } (h\nu) = \text{Energia Cinética } (E_c) + \text{Energia de Ligação } (E_{Lig.}) + \Phi \quad (2.7.1)$$

Os perfis elementares obtidos, representados por picos de Quantidade de partículas, ou Intensidade, em função da Energia Cinética ou Energia de Ligação, refletem a “origem” dos fotoelétrons provenientes de níveis energéticos dos repetitivos núcleos atômicos e, ao mesmo tempo, a quantidade de elétrons que efetuaram essa transição de acordo com o valor da área abaixo da curva.

Para entender e interpretar por completo a informação que esses gráficos fornecem é fundamental conhecer a estrutura atômica dos elementos e considerar alguns princípios chave da mecânica quântica. Porém, e sem querer desvalorizar a sua importância, não é do interesse

deste estudo elaborar aqui uma descrição pormenorizada sobre esses conceitos. Apenas serão abordados os aspectos essenciais desta técnica tendo em vista a análise dos resultados experimentais.

Seja n o número quântico principal, l é o número quântico angular e s o momento angular de spin, que pode assumir $+1/2$ ou $-1/2$. Todos os níveis orbitais l , com exceção de $l=0$, determinam a presença de um duplete no perfil elementar de uma análise de XPS, levando à existência possível de dois estados possíveis de Energia, E_{lig} . (ver Figura 5).

O rácio entre as áreas de ambos os picos corresponderá ao número de combinações possíveis de spin, s , para um determinado valor de momento angular, j , ou seja, a degenerescência possível para essa orbital energética (Surface Science Western, 2013).

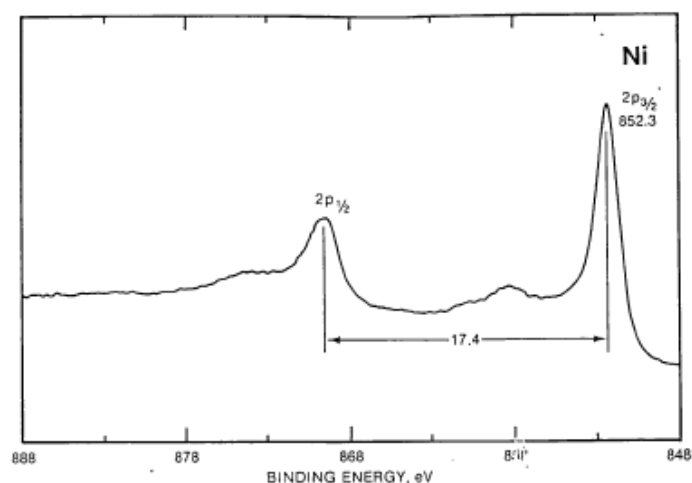


Figura 5 - Representação do intervalo entre os picos das transições de fotoeletrões do átomo de Níquel por incidência de um feixe de Raios-X $AlK\alpha$ (Wagner, 1979).

A cada nível energético em que um átomo é ionizado¹ é-lhe associado um valor de Energia de Ligação. Veja-se, por exemplo, para o Níquel:

¹ Os níveis energéticos p , d e f dos átomos, probabilisticamente ionizados, são separados em diferentes rácios, então: $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ e $f_{7/2}$.

Tabela 3 - Energias de Ligação conhecidas dos níveis energéticos do elemento de Níquel (Thermo Fisher Scientific, 2003).

Símbolo	Nº Atómico	Nome do Pico	Energia E _{lig.} (eV)
Ni	28	2s	1009,0
		2p _{1/2}	869,7
		2p _{3/2}	852,3
		2p	861,0
		3s	112,0
		3p	68,0

Análise dos Espetros

Antes de identificar e relacionar os valores de energia de ligação (eV) aos elementos que se pretendem conhecer num determinada amostra, há um conjunto de passos que antecedem essa análise, nomeadamente, a identificação das linhas de Carbono (C) e de Oxigénio (O). Estes, ou outros elementos que possam estar confundidos ou sobrepostos com eles, aparecem em quase todas as amostras e são importantíssimos para o conhecimento da superfície do catalisador que rodeia os elementos de interesse.

De seguida, há que identificar *shake up lines*, *picos satélite* e a possível presença de *multiplet splitting*.

Shake up lines são visíveis quando alguns eletrões recebem energia do feixe de raios-x que não é suficiente para que a partícula “abandone” o átomo. O ião fica a alguns eV acima do estado fundamental e emite uma quantidade de energia (fotoeletrão) com energia de ligação mais baixa (energia cinética mais alta) que se traduz no espetro como outro pico principal. Assemelham-se muitas vezes aos picos espectroscópicos pela elevada intensidade que apresentam.

Picos satélite identificam-se por um conjunto de linhas de fotoeletrões no espetro, que aparecem por radiação de determinados componentes dos fotões de raios-X, de acordo com o material do ânodo do feixe (Al, Mg, etc.).

Multiplet Splitting é um fenómeno comum nos metais de transição que possuem electrões desemparelhados (paramagnetismo)². A emissão de um eletrão de uma das camadas interiores do átomo, induzindo a possibilidade de mais do que uma configuração energética para as

² Distribuição eletrónica do Níquel – $_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

camadas de valência, resulta na separação assimétrica da linha espectroscópica em duas partes (Wagner, 1979).

A discussão dos resultados obtidos será especialmente importante na análise ao elemento de Níquel, que é o responsável pela fase ativa dos catalisadores e pelo desempenho dos mesmos durante a Reação de OPM.

O Níquel está situado no grupo 8 e quarto período da Tabela Periódica, é um metal de transição com forte “tendência” para a bivalência, Ni (II), apesar de existirem e serem possíveis outros estados de oxidação, de (-I) a (+4).

O valor de Energia de Ligação ($E_{lig.}$) que serviu de referência ao longo da análise encontra-se no manual do equipamento de XPS, é de **869,7 eV** para $Ni\ 2p_{1/2}$ e de **852,3 eV** para $Ni\ 2p_{3/2}$ para o Ni^0 , e de **871,7 eV** e **853,3 eV** para NiO (Ni^{2+}) (Thermo Fisher Scientific, 2003). Estes são os mesmos valores que são dados em *Handbook of Photoelectron Spectroscopy* (Wagner, 1979).

Veja-se em seguida outros valores que foram publicados e são indicados como referência por vários autores em estudos com catalisadores de Níquel.

A energia de ligação correspondente a **855 eV** é indicada para identificar $2p_{3/2}$ do catião Ni^{2+} num estudo de catalisadores com mistura de NiO, MgO e ZrO_2 (Asencios, Nascente, & Assaf, 2012).

Para o mesmo estado de oxidação do Níquel (Ni^{2+}), em trabalhos com catalisadores de Níquel suportados em Ítria, calcinados, são apresentados valores de **872,4 eV** e de **854,4 eV**, respetivamente, para $Ni\ 2p_{1/2}$ e $Ni\ 2p_{3/2}$, referenciados ao NiO. Este último é ainda comparativamente associado à energia de ligação de $Ni\ 2p_{3/2}$ do NiO puro, **854,5 eV** (Sun G. B., Hidajat, Hu, & Kawi, 2008).

Francisco Pompeo e seus colaboradores (Pompeu, Gazzoli, & Nichio, 2009) reportaram para um catalisador de 2%Ni suportado em $\alpha-Al_2O_3$ valores de $Ni\ 2p_{3/2}$ de **853,3 eV** para Ni^{2+} (55%) e **856,9 eV** para Ni^0 (45%).

Os valores de energia de ligação dos elementos sofrem desvios aos valores esperados, de referência, por alteração do ambiente circundante. Ou seja, a mobilização de espécies na vizinhança que interagem com o elemento podem, por maior ou menor interação, alterar-lhe a força da ligação provocando alteração ao perfil.

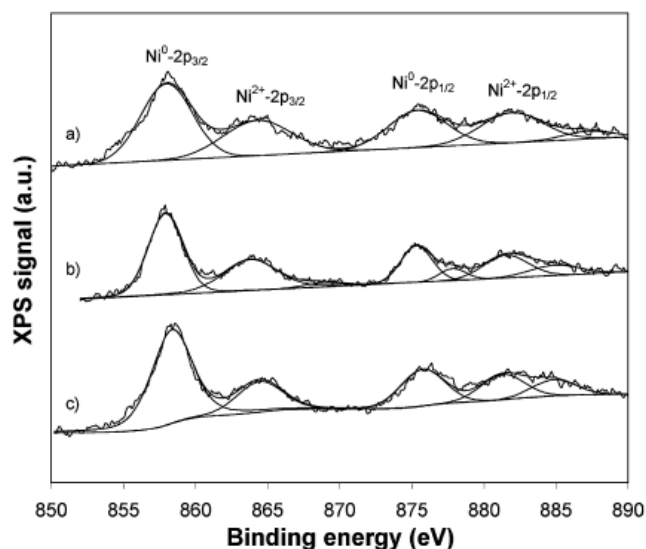


Figura 6 - Espectros de XPS para as espécies de Níquel presentes nos catalisadores (a) (10.2Ni,3.4Co), (b) (15.0Ni,5.0Co), (c) (19.4Ni,6.4Co) (Enger, Lodeng, Walmsley, & Holmen, 2010)

Os resultados de XPS da Figura 6 de três catalisadores de Ni-Co mostram pequenos desvios, relativamente à referência, em $2p_{1/2}$, tanto para a espécie Ni^0 (cerca de 5 eV) como para a espécie Ni^{2+} (7,5 eV). O desvio deste último deve-se, possivelmente, à presença de metais na periferia com espécies de Al^0 incluídas (Enger, Lodeng, Walmsley, & Holmen, 2010).

O Flood Gun, responsável pela etapa de compensação de carga no procedimento da análise de XPS, também pode, por excesso ou defeito dessa aplicação, provocar desvios positivos ou negativos (respetivamente) aos valores de posição dos picos.

Estes desvios devem ser contabilizados efetuando-se uma calibração, mantendo-se assim as relações entre todos os elementos de cada amostra de catalisador. Para isso, é colocada uma fita adesiva de carbono no porta-amostras, que servirá de base de suporte a todas as análises e de valor padrão às medidas realizadas. Esse valor para o Carbono está tabelado, tendo-se o valor de 284 eV.

2.7 Desativação Catalítica

A desativação do catalisador provoca uma diminuição de atividade do catalisador ao longo do tempo. Esse decréscimo de atividade traduz-se num aumento, mais ou menos gradual, da diminuição da velocidade da reação, ou seja, o número de centros ativos e/ou área específica disponível são afetados. Várias são as causas que podem provocar esse processo ou acelera-lo,

como o Envenenamento, a Incrustação (*Fouling*) e as Transformações no estado sólido (Sinterização).

A **Sinterização** inclui todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento do tamanho das partículas dos catalisadores e à sua consequente diminuição de área específica (Figueiredo & Ribeiro, 2007). Esta é uma das formas mais comuns de desativação de catalisadores com Níquel. O metal de pequenas dimensões é impregnado e formam-se cristalites que garantem uma área específica elevada. Porém, por ação de fatores externos, como a temperatura por exemplo, a mobilização das cristalites provoca aglomerados de metal. A dispersão elevada que inicialmente seria uma vantagem, passa a ser um problema, levando à deformação da superfície do catalisador e à redução do seu desempenho.

O conhecimento e a escolha das principais características do suporte para preparar o catalisador podem ser determinantes no controlo da sinterização, nomeadamente o ponto de fusão que é uma medida de estabilidade do material.

Fouling é o termo que se associa à deposição de *coque*, ou seja, à deposição de todas as substâncias carbonadas, mais ou menos cristalinas, que impedem ou bloqueiam o acesso aos poros e aos centros ativos do catalisador (ver Figura 7).

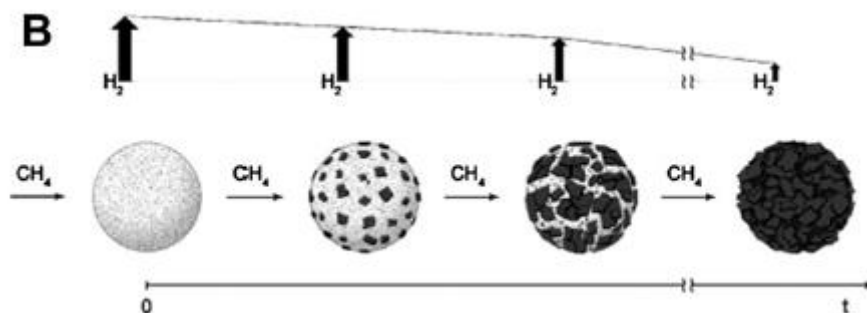


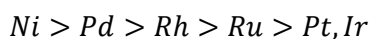
Figura 7 - Demonstração concetual da deposição de Carbono na superfície do catalisador, ao longo do tempo, durante a Reação de decomposição do Metano (Abbas & Daud, 2010).

A influência deste processo na velocidade da reação pode ser mais ou menos determinante, tendo em conta o tipo de metal com que se está a trabalhar, o tamanho da partícula e a sua dispersão.

O tipo de *coque* formado depende maioritariamente do tipo de metal utilizado e muitas vezes também do tipo de suporte.

O metal pode dissolver resíduos de carbono não reativo e gerar filamentos desse elemento, designados por *whiskers*. A formação deste filamento impede a interação entre o metal e o suporte e induz à desativação do catalisador.

Vários autores reportaram que a deposição de Carbono sobre catalisadores com metais de transição para a Reação de Oxidação Parcial do Metano segue, aproximadamente, a seguinte ordem:



Recorre-se muitas vezes à utilização de metais nobres para evitar fenómenos de desativação precoce, mas o investimento torna-se elevado na preparação dos catalisadores. Assim, desenvolver um catalisador em que se consiga manter as características de atividade do Níquel utilizando suportes e promotores que inibam a deposição de carbono sobre o metal pode ser uma boa aposta. Vários estudos têm sido realizados neste sentido (Therdthianwong, Therdthianwong, Siangchin, & Yongprapat, 2008)

A deposição de carbono deve-se, na maioria das vezes, à reação de Boudouard (2.9.1) e à reação de decomposição do metano (2.9.2):



A deposição de carbono origina a diminuição de atividade catalítica durante a reação. No entanto, este tipo de desativação pode ser minimizado se forem adicionados promotores de gaseificação de carbono.

Os catalisadores desativados por formação de coque podem ser regenerados por combustão, com ar.

3. Materiais e Métodos

Pretende avaliar-se o efeito da variação de Y_2O_3 no desempenho dos catalisadores de Níquel suportados em $\alpha-Al_2O_3$ na produção de Hidrogénio pela OPM. Para tal, foram realizados testes catalíticos e análises de Espectroscopia Fotoeletrica de raios-X. As próximas páginas serão dedicadas à descrição dos procedimentos e métodos utilizados em cada uma dessas técnicas.

3.1 Reação de Oxidação Parcial do Metano

A Oxidação Parcial do Metano para produção de H_2 foi executada para cada um dos catalisadores sob duas formas distintas neste trabalho. Pretende-se por comparação entre as duas analisar a atividade e a estabilidade dos materiais.

Os procedimentos são praticamente idênticos nos dois estudos. São comuns a ambos, as etapas de preparação, o modo de operação da Unidade de Reação e a forma de análise dos efluentes que resultam desse processo. Distinguem-se unicamente pela composição da mistura de entrada no reator e pelo tempo da reação. Designe-se por *Condição Concentrada* e *Condição Diluída* a cada uma das situações (ver Tabela 4).

Tabela 4 – Composição das correntes de alimentação das duas condições.

	Condição Concentrada	Condição Diluída
Composição da corrente de alimentação ao Reator (%molar)	66% CH_4 33% O_2	13,3% CH_4 6,6% O_2 80% He
Tempo total de Reação (h)	18	3

Pretende-se com estas duas situações identificar diferenças na atividade e estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo da reação.

A metodologia que serviu as duas experiências encontra-se descrita nas próximas páginas.

3.1.1 Testes Catalíticos

As Reações realizam-se numa unidade de trabalho constituída por 6 elementos essenciais que, juntamente com outros, se encontram identificados na descrição da Figura 8. O Painel de Gases (1), onde estão identificados cada um dos gases, permite definir a pressão a fornecer ao sistema. Este tem ligação direta ao *Flowmeter* (2), o aparelho de medição de caudal *Books Instrument modelo 0254*, que garante através de um sistema de controlo associado às válvulas (3) a alimentação da mistura de gases ao reator.

Ao Forno de cerâmica (4) está associado um Controlador do tipo TH 92 DP 203 000 (*Therma*), e um *Termopar do tipo K*, que permitem controlar a temperatura junto ao reator. Depois um Condensador (5) que evita a circulação de água líquida pelas linhas de acesso ao equipamento de Análise (6), um Cromatógrafo *Agilent 3000A MicroGC*, resultante da etapa de Ativação e da própria Reação.

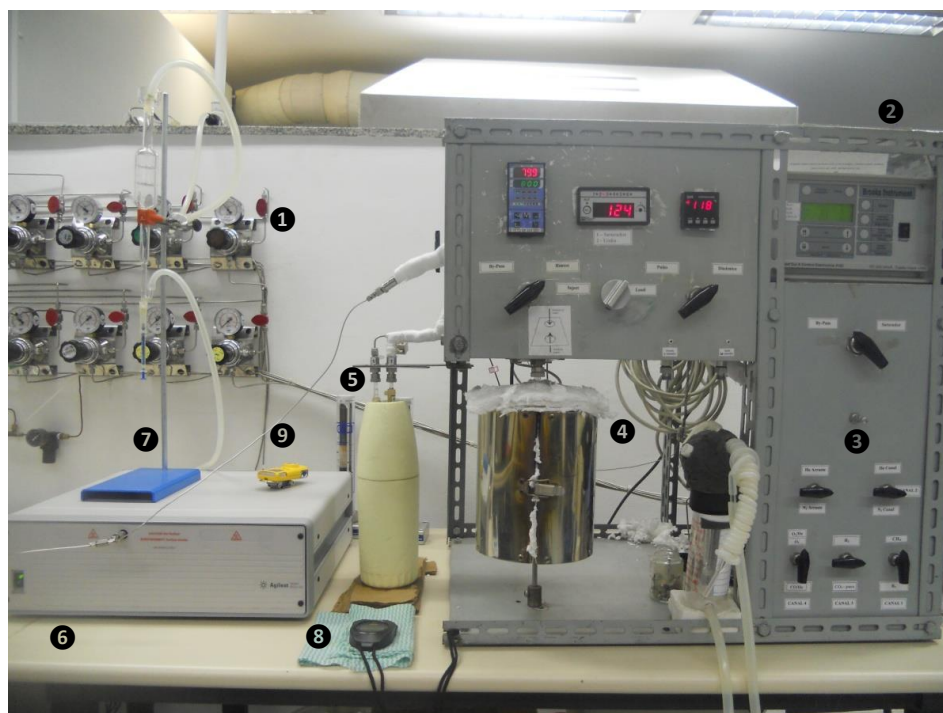


Figura 8 - Unidade de Reação; (1) - Painel de Gases; (2) - Medidor de Caudal; (3) - Válvulas de alimentação ao Reator; (4) - Forno; (5) - Condensador; (6) - Cromatógrafo; (7) - Medidor de Caudal manual; (8) - Cronómetro; (9) - Sensor/Indicador de gases (CO, CO₂, H₂);

Os resultados obtidos, que serão alvo de discussão no próximo capítulo deste trabalho, têm uma relação direta com os métodos e condições de preparação dos catalisadores mas também, e de

forma bem determinante, com a forma de manuseamento e de desempenho dos equipamentos disponíveis utilizados.

Todas as reações foram efetuadas num reator tubular de quartzo (ver Figura 9), com diâmetro de 1,3 cm, no bulbo. Antes de cada reação o reator é preparado com uma porção de Lã de Quartzo, sensivelmente com uma altura idêntica ao valor de diâmetro do reator. A amostra é composta por 20 mg de catalisador e 80 mg de Carbetto de Silício (material inerte, com uma elevada condutividade térmica, que é responsável pela uniformização da temperatura no interior do reator, evitando a formação de gradientes de temperatura e contribuindo para o rápido equilíbrio térmico do sistema).



Figura 9 - Preparação da amostra de catalisador; (1) - Lã de Quartzo; (2) - Reator com 1,3cm de diâmetro; (3) - Estilete para manipulação da lã no reator;

Antes do início da sequência de etapas de preparação da reação efetuaram-se algumas calibrações, nomeadamente ao *Flowmeter*, ao controlador de temperatura da Linha, ao controlador do Forno e ao Cromatógrafo (ver Anexo 3), todos eles determinantes no bom funcionamento da Unidade de Reação.

Durante o tempo em que decorreram as Reações, o laboratório encontrava-se à pressão atmosférica e à temperatura de 24 °C (ajustável a partir de dois equipamentos de Ar instalados na sala).

Mais à frente, na Tabela 5, apresentam-se as condições usadas nos testes catalíticos.

1ª Etapa - Secagem

Durante 30 minutos introduziu-se uma corrente de Hélio à temperatura de 150 °C, libertando a superfície do catalisador de alguma humidade e outros contaminantes, preparando o catalisador para a etapa seguinte, a Redução.

2ª Etapa - Ativação/Redução

Com o forno à temperatura de 25 °C, introduziu-se Hidrogénio no reator ao mesmo tempo que se aumentava a temperatura. Atingidos 800 °C mantém-se o reator a essa temperatura durante 2 horas. Passado esse tempo desliga-se o forno, mantendo-se constante a corrente de Hidrogénio.

Quando a temperatura do forno chega a 500 °C, muda-se a válvula da linha de *reator* para *by-pass* e altera-se a corrente de Hidrogénio por Hélio, efetuando assim uma limpeza daquele gás em toda a linha da Unidade. A temperatura continua a descender.

3ª Etapa – Reação OPM

Antes de iniciar a terceira etapa, a Reação propriamente dita, é injetada no cromatógrafo uma Carga Inicial, ou seja, uma mistura de gases equivalente àquela que será a corrente de alimentação ao reator durante o período de Reação. Faz-se circular essa mistura em (*by-pass*) para ser analisada no microGC.

Programa-se o Forno para um *set point* de 800 °C, temperatura a que deverá corresponder o início da reação de OPM. No entanto, por uma questão de segurança, no instante em que o Forno regista uma temperatura de 350 °C muda-se a válvula de *by-pass* para *reator* e inicia-se a passagem dos gases de alimentação pelo reator.

A Reação é acompanhada a partir deste momento, registando-se constantemente as condições de temperatura, caudal volumétrico e composição da amostra para cada análise obtida pelo microGC.

Apesar deste procedimento, a análise dos resultados para a *Condição Concentrada* corresponderá apenas ao período de reação a 800 °C, durante 18 horas, sendo as condições controladas e constantes durante a reação de OPM.

Para a *Condição Diluída* o registo é iniciado à temperatura de 350 °C ($t_{T=350\text{ °C}} = 0h$). A temperatura varia durante 1h até atingir o máximo de 800 °C ($t_{T=800\text{ °C}} = 1h$), e durante este

tempo acompanha-se a velocidade da reação de cada catalisador. Nas duas horas seguintes, regista-se o desempenho dos catalisadores, através da conversão de CH₄, à temperatura constante de 800 °C.

As principais diferenças entre as duas condições e o respetivo tratamento dos dados, encontra-se nas páginas seguintes.

Condição Concentrada

Tabela 5 – Condições de operação das etapas dos Testes Catalíticos aos catalisadores durante as reações de Oxidação Parcial do Metano (Condição *Concentrada*).

Etapa do Processo	Gás	Caudal (mL/min)	T (°C)	Rampa de Aquecimento (°C/min)	Duração (h)
Secagem	He	30	24 – 150	10	0,5
Ativação/Redução	H ₂	30	25 – 800	10	2
Reação	CH ₄	66,6	800	10	18
	O ₂	33,3			

A análise dos resultados permite obter a Conversão do gás Metano ($X_{CH_4}(\%)$) e da Seletividade para o Monóxido de Carbono ($S_{CO}(\%)$), Dióxido de Carbono ($S_{CO_2}(\%)$) e Hidrogénio ($S_{H_2}(\%)$). Realizou-se o balanço molar ao Carbono, em base seca e livre de Hélio, e considerou-se que todo o CH₄ que entra, sai na forma de CO, CO₂ e CH₄ não reagido (a formação de *coque* é desprezada no balanço) obtendo-se as seguintes expressões de Conversão e Seletividade (ver o cálculo em Anexo 2):

$$X_{CH_4}(\%) = 1 - \frac{y_{CH_4}}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (3.1.1)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (3.1.2)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (3.1.3)$$

$$S_{H_2}(\%) = \frac{\frac{w_{saída} \cdot x_{H_2}}{2}}{\frac{w_{entrada}}{18} \left(1 - \frac{x_{CH_4, entrada}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2}} \right) + \frac{w_{saída} \cdot x_{H_2}}{2}} \quad (3.1.4)$$

Condição Diluída

Os testes para esta situação foram realizados segundo o mesmo procedimento anteriormente descrito. As diferenças estão essencialmente relacionadas com a duração das etapas e com a composição da mistura reacional (Tabela 6):

Tabela 6 - Condições das etapas que compõem os Testes de Atividade aos catalisadores, durante as Reações de Oxidação Parcial do Metano (Condição Diluída).

Etapas do Processo	Gás	Caudal (mL/min)	T (°C)	Rampa de Aquecimento (°C/min)	Duração (h)
Secagem	He	30	24 – 150	10	0,5
Ativação/Redução	H ₂	30	24 – 800	10	2
Reação	CH ₄	13,3	350 – 800	10	2
	O ₂	6,6			
	He	80			

Com a *Condição Diluída* espera conseguir-se avaliar a velocidade inicial catalítica a cada valor de temperatura (entre 350 °C e 800 °C), e comparar a estabilidade de cada catalisador ao longo de 2 horas à temperatura de 800 °C.

Intrinsecamente, a cinética e o mecanismo da reação serão parte integrante deste estudo. Usaram-se os resultados obtidos para determinar constantes cinéticas (k), estimar velocidades de reação ($-r_{A0}$) para cada valor de temperatura, e calcular TOF.

Considera-se o balanço ao Reator (PFR), referenciado a um elemento de massa de catalisador:

$$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dW} = (-r'_A) \quad (2.7)$$

$$W = F_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX}{-r'_A} \quad (2.8)$$

Para a cinética, assume-se que a reacção é de primeira ordem em relação ao Metano, tal que:

$$(-r'_A) = k \cdot C_A = k \cdot C_{A0}(1 - X) \quad (2.10)$$

Relacionando com (2.7),

$$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dW} = k \cdot C_{A0}(1 - X) \quad (2.11)$$

$$C_{A0} \cdot v_0 \cdot \frac{dX}{dW} = k \cdot C_{A0}(1 - X) \quad (2.12)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX}{(1-X)} = \frac{k}{v_0} \int_0^W dW \quad (2.13)$$

Sendo,

$$-\ln(1 - X_A) = \frac{k \cdot W}{v_0} \quad (2.14)$$

A constante cinética (k) é então dada por:

$$k = -\frac{\ln(1-X_A)}{W} \cdot v_0 \quad (2.15)$$

A velocidade inicial de cada catalisador para cada temperatura será determinada por:

$$(-r_{A0}) = k \cdot C_{A0}$$

3.1.2 Análise de Efluentes

Os gases produzidos para cada reação, assim como todos os reagentes que não foram consumidos nela, são analisados por Cromatografia Gasosa através do *microGC 3000A da Agilent* (ver Figura 10). Este equipamento (Agilent Technologies, Inc., 2001) apresenta algumas vantagens relativamente aos convencionais cromatógrafos, destacando-se a **rapidez** da análise, reduzindo em mais de 4 vezes o tempo de corrida de uma amostra, e a **eficiência** da separação.

O *microGC* utilizado é constituído por 4 Módulos (designados por *Canais*, em português, ou por *Channels* em inglês). Cada um deles corresponde ao conjunto formado por uma coluna de cromatografia, um forno, um injetor e um detetor (TCD, *Thermo Conductivity Detector*).

Este modelo, *Agilent 3000A MicroGC*, inclui no Módulo 1 uma coluna Molsieve 5Å (peneira molecular com 5 Angstrons de diâmetro de malha) e uma pré-coluna PlotU (*Porous Layer Open Tubular Column*). Esta pré-coluna “retém” os compostos de maior peso molecular que podem ser produzidos durante a reação e que devem ser impedidos de entrar na coluna principal, protegendo-a de contaminação, entupimento ou acumulação de humidade.



Figura 10 - Agilent 3000A microGC, o equipamento utilizado como método de análise neste trabalho.

No Módulo 2, uma coluna PlotU separa os compostos de maior peso molecular (CO_2 , etileno, propileno, etc.) e é “protegida” da contaminação de compostos de peso molecular superior (hidrocarbonetos C_4 , C_5 , C_6 , etc.) por uma pré-coluna PlotQ.

Para esta Reação de OPM, de acordo com os compostos a analisar, mantiveram-se desativados o terceiro e quarto Módulos do equipamento, que são adequados à separação de compostos de

maior peso e tamanho molecular, configurando-se apenas os parâmetros necessários para o primeiro e segundo canais.

Para uma separação eficiente da mistura de gases a analisar são determinantes a escolha do tipo de revestimento, espessura, comprimento e diâmetro das colunas, assim como a escolha do gás de arraste, a temperatura do forno e a pressão dos injetores.

Para que se obtenha uma boa reprodutibilidade dos resultados, o tempo de injeção no *loop* e a temperatura e a pressão na coluna são parâmetros especialmente importantes. A sua modificação provoca alterações na quantidade de amostra que entra na coluna (e consequentemente, na concentração de cada um dos compostos) assim como nos tempos de retenção dos gases que são eluídos em cada análise.

Assim sendo, estudou-se a melhor relação destes parâmetros criando-se um Método que optimizasse a identificação e a reprodutibilidade dos resultados a analisar, e que protegesse ao mesmo tempo o bom funcionamento do equipamento (ver Anexo 3).

3.2 Espectroscopia de Fotoeletrões de raios-X

Com o objetivo de identificar a composição da superfície de cada catalisador e comparar as alterações ocorridas durante cada reação foram feitas 10 análises de XPS, apenas para as amostras da *Condição Concentrada*.

Assim, para cada catalisador foram feitas duas análises, uma antes da Reação de OPM (Grupo A) e outra depois da Reação (Grupo B) (ver Figura 12).



Figura 12 – Representação das etapas que antecedem a análise de XPS dos 5 catalisadores. (A) - grupo de amostras analisadas antes da Reação de Oxidação Parcial do Metano; (B) – grupo de amostras analisadas depois da Reação.

Depois de preparadas e calcinadas as amostras do grupo A foram reduzidas a 800 °C com uma corrente de Hidrogénio (30 mL/min), numa unidade de Reação distinta da utilizada para a OPM mas com o mesmo procedimento que foi utilizado no Processo de Reação, já descrito.

As amostras do grupo B correspondem aos catalisadores que foram preparados, calcinados, ativados e usados para Reação de OPM, e que serão transferidos para o equipamento de XPS para serem analisados.

A importância desta análise está relacionada não só com a identificação e comparação de todas as espécies de elementos presentes em cada uma das amostras, especialmente as de Níquel que é a fase ativa, mas também com a identificação de algum carbono (*coque*) que possa ter sido depositado à superfície do catalisador durante a reação.

3.2.1 Procedimento

Esta técnica foi realizada segundo restritos e cuidadosos procedimentos, desde a preparação da amostra até à análise e tratamento dos resultados obtidos.

1ª Etapa - Preparação da amostra

A utilização de luvas é determinante desde o início, garantindo a manipulação limpa e cuidada do porta-amostras, das pinças e do próprio catalisador (ver Figura 13).

O catalisador é colocado no porta-amostras sobre uma fita duplamente adesiva que permite a fixação definitiva do material durante todo o tempo da análise. A quantidade necessária de amostra que assenta sobre a fita é bastante reduzida, ocupando uma área de cerca de 5x5 mm².

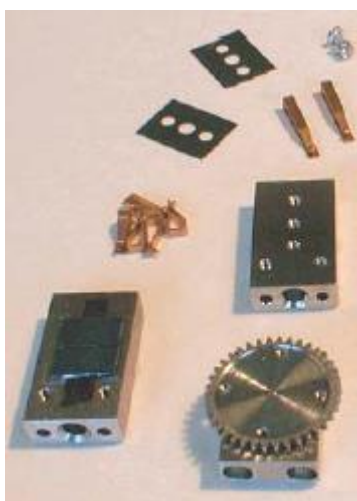


Figura 13 – Porta-Amostras com fita adesiva. Pinças e outros suportes.

2ª Etapa - Introdução da amostra na pré-Câmara

A análise à amostra de catalisador é realizada na Câmara principal do equipamento à pressão de 10^{-8} mbar, de forma a evitar contaminações e a manter a superfície da amostra inalterada.

O primeiro passo desta etapa é conferir que a válvula que separa as duas câmaras está fechada e, desta feita, poder reduzir-se o vácuo da pré-Câmara de forma a igualar a pressão à pressão exterior, a pressão atmosférica. A porta da pré-Câmara abre automaticamente assim que as condições ficam equiparadas e é então possível introduzir-se a amostra (ver Figura 14).

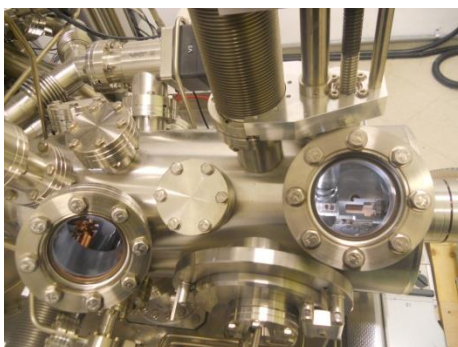


Figura 14 - Porta de entrada da mostra na pré-Câmara.

3ª Etapa - Transferência da amostra para a Câmara de Análise

Introduzida a amostra na pré-Câmara fecha-se a porta, manualmente, e volta a fazer-se o vácuo aproximando os valores de pressão da pré-Câmara aos valores de pressão da Câmara de Análise. Acciona-se novamente a válvula de conexão entre as Câmaras, abrindo agora caminho ao transporte do porta-amostras desde a pré-Câmara até à Câmara de Análise. Este movimento é executado por acção manual do Braço de transferência da amostra.

4ª Etapa - Análise Elementar

Antes de executar as análises a cada elemento (Ni, Al, C, O e Y), é feito um tratamento superficial à amostra de *compensação de carga*, uma ação que permite repor as cargas que se “perdem” na amostra devido às condições de elevada pressão no interior da Câmara de análise.

Depois é feito um *Survey*, ou *varrimento*, que fornece uma primeira identificação de todos os elementos presentes na amostra que se pretendem conhecer.

Os espectros individuais de cada elemento são obtidos depois, e serão tanto melhores quanto melhor for o ajuste dos parâmetros *Energy Step Size*, *Dwell Time*, *Pass Energy* e *Number of Scans*.

Estes parâmetros são alteráveis e, em conjunto, otimizam a análise dos resultados, de acordo com o valor de Sinal/Ruído que se define inicialmente como aceitável.

O Passo de Energia (*Energy Step Size*, em inglês) foi de 0,05eV e a intensidade de 25eV (*Pass Energy*, em inglês). A duração em cada passo foi de 50ms (*Dwell Time*, em inglês) e o Número de Scans fez-se variar de elemento para elemento, de forma a obter o resultado com a maior definição possível. Para os *Surveys* utilizou-se uma energia de 100eV, um passo de 1eV e 5 *scans*.

O feixe de raios-X utilizado foi o $\text{AlK}\alpha$, monocromático, de 1486,6 eV.

A definição dos parâmetros, assim como todos os procedimentos de manipulação do equipamento anteriormente descritos, foram controlados através do *software Advantage* (ver Figura 15).

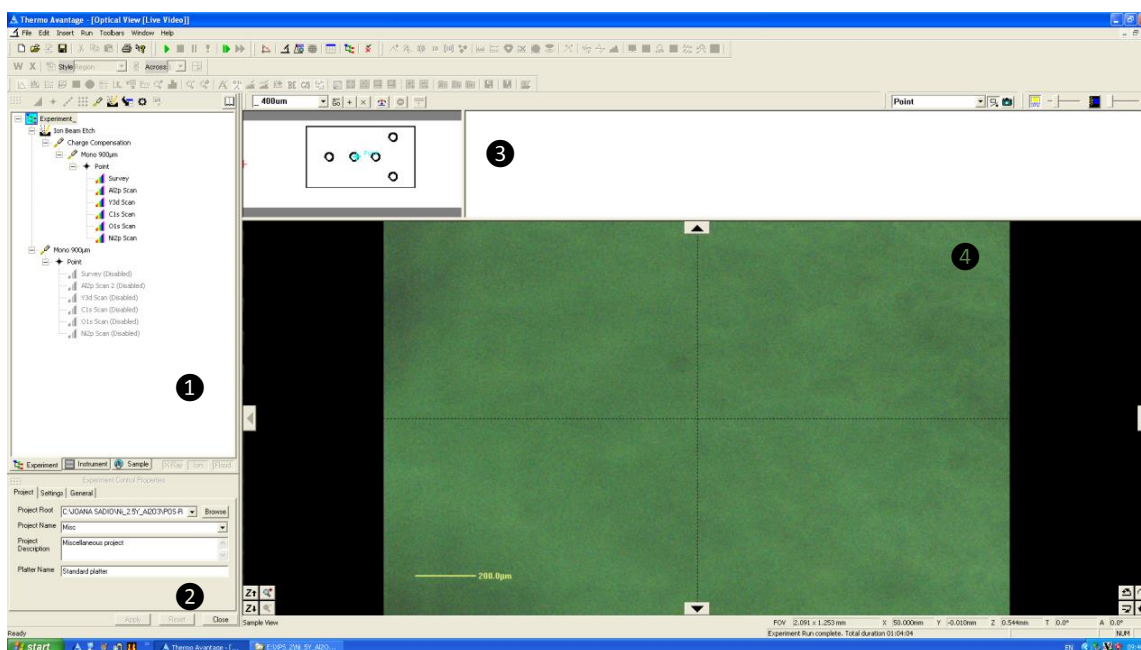


Figura 15 - Janela do *software Advantage*; (1) - Projeto: Pannel de Ações; (2) - Definição de Parâmetros e Controlo de Operações; (3) - Posição da Amostra; (4) – Visualização da Amostra;

4. Análise e discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos durante o trabalho experimental, considerando os procedimentos e métodos definidos.

Os testes de atividade catalítica pretendem dar a conhecer o desempenho de cada um dos catalisadores durante a Reação de OPM através da conversão dos gases CH_4 e O_2 e da seletividade para os gases H_2 , CO e CO_2 .

As conclusões a obter com a *Condição Concentrada*, mistura reacional (molar) de 67% de CH_4 e 33% de O_2 , terão em conta o teor em Y_2O_3 adicionado a cada um dos catalisadores.

Com outra mistura, *Condição Diluída*, (CH_4 , O_2 e He a 13,33%, 6,67% e 80%, respetivamente), pretende comparar-se a atividade para cada valor de temperatura numa situação “livre” de *coque*, e comparar-se posteriormente a estabilidade dos catalisadores durante a reação à temperatura de 800 °C, novamente testando a diferença de teor em Y_2O_3 na composição dos catalisadores.

A análise dos resultados de XPS servirá de complemento aos resultados dos testes catalíticos obtidos neste trabalho e, por outro lado, aos resultados de caracterização obtidos anteriormente (Santos D. C., 2009), permitindo estudar a importância da adição de Y_2O_3 aos catalisadores para a OPM.

4.1 Testes Catalíticos (*Condição Concentrada*)

Durante um período de registo de 18 horas de reação de OPM sobre cada um dos catalisadores, determinou-se a fração molar de cada gás, entre produtos formados e reagentes não convertidos, a partir dos valores de áreas fornecidos pelo cromatograma do microGC conectado à unidade de reação (ver Anexo 3, Calibração do Cromatógrafo). Esses valores de fração molar traduzir-se-ão em resultados de conversão de CH_4 e O_2 , e seletividade para o H_2 , CO e CO_2 ao longo do tempo de reação, à temperatura de reação de 800 °C.

OPM PELA CONVERSÃO DE CH₄

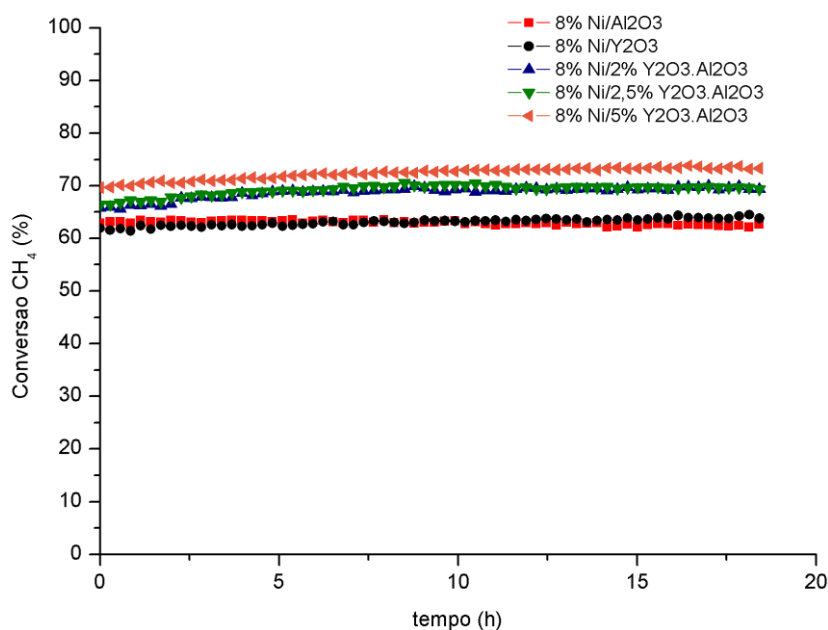


Figura 11 - Conversão do Metano para cada um dos catalisadores durante o período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano à temperatura de 800 °C.

A Figura 11 evidencia um desempenho bastante semelhante entre os catalisadores de **NiY** (preto) e **NiAl** (vermelho). Obtém-se valores de 63% para a conversão de CH₄ que não variam ao longo do tempo.

Com o aumento do teor em Ítria nos catalisadores de suporte misto, os valores de conversão aumentam, obtendo-se valores de aproximadamente 70% para os catalisadores **Ni2YAl** (azul) e **Ni2,5YAl** (verde).

Para o catalisador de **Ni5YAl**, o suporte misto com maior teor em Ítria, obtém-se 73% de conversão em CH₄. Esta relação crescente entre os catalisadores de suporte misto é coerente com os resultados obtidos pela Danielle Santos (Santos D. C., 2009) para a velocidade de reação de desidrogenação do ciclo-hexano e para a quimissoração de H₂ (ver Tabelas 25 e 23, respetivamente, do Anexo 1).

Durante o período de 18 horas de Reação o consumo de O₂ é total e muito semelhante para todos os catalisadores desde o início do registo dos resultados.

Quanto à seletividade para o H₂, não se verificam diferenças significativas no desempenho dos catalisadores durante o tempo de reação, apesar do suporte com maior teor em Ítria, **Ni5YAl** (laranja) permitir obter uma seletividade de 50% (ver Figura 12).

OPM PELA SELETIVIDADE PARA O H₂

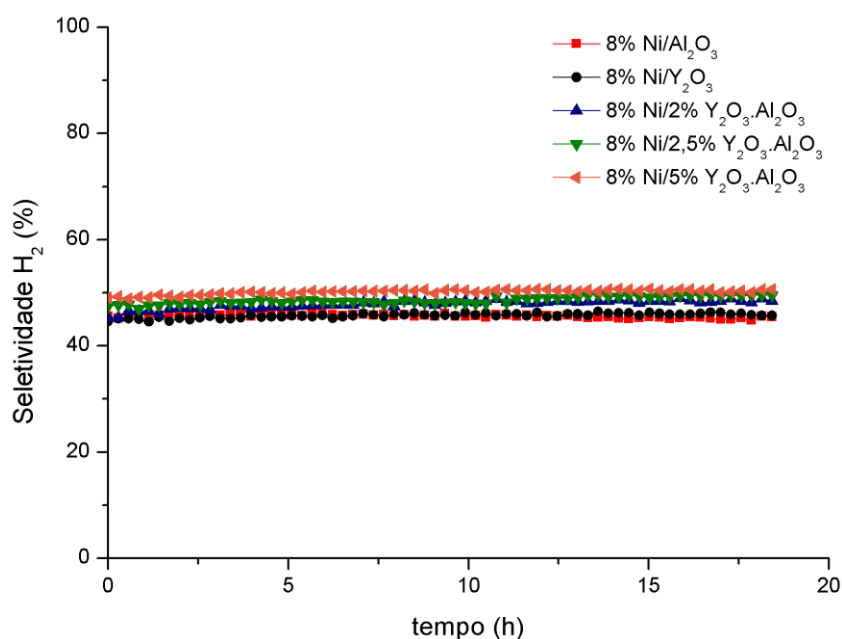


Figura 12 - Seletividade dos catalisadores para o Hidrogénio durante o período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano à temperatura de 800 °C.

Os restantes catalisadores, **Ni2YAl** (azul) e **Ni2,5YAl** (verde) apresentam seletividades de 48%. Os catalisadores **NiAl** (vermelho) e **NiY** (preto) apresentam valores mais baixos, com uma percentagem aproximada de 45% ao longo de todo o período de reação.

Os catalisadores mais seletivos para o Hidrogénio são os que igualmente apresentam maior conversão para o Metano (ver mais à frente os dados da Tabela 6).

OPM PELA SELETIVIDADE PARA O CO

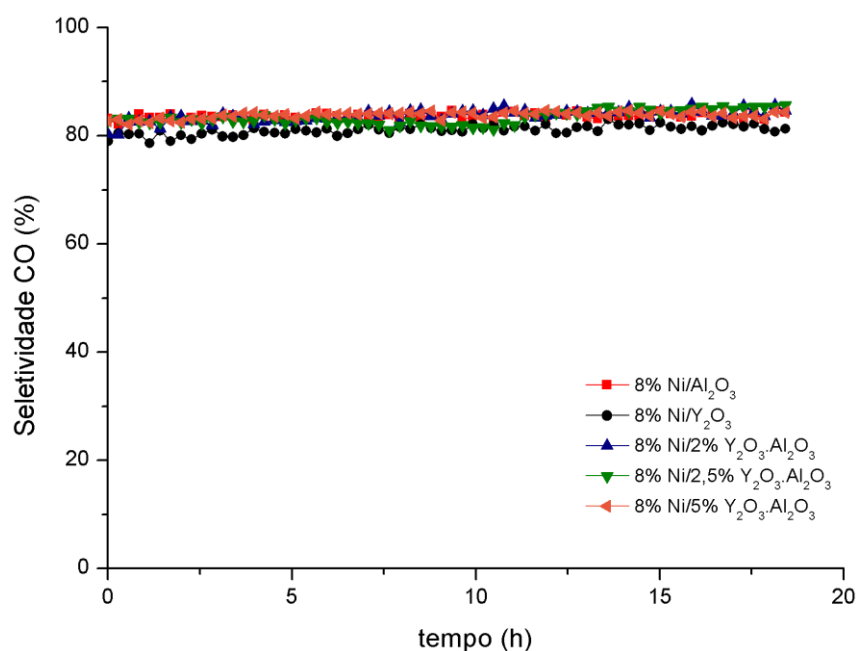


Figura 13 - Seletividade dos catalisadores para o Monóxido de Carbono durante um período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano à temperatura de 800 °C.

A Figura 13 representa a seletividade para o CO durante a Reação de OPM para cada um dos cinco catalisadores. Observa-se uma ligeira indefinição no perfil de registro para cada um dos catalisadores que não acompanha a mesma regularidade dos resultados anteriores. No entanto, os valores de seletividade são elevados em todos eles para o CO, quase sempre superiores a 80%.

Na Tabela 7 apresenta-se de forma comparativa o desempenho de cada catalisador durante a Reação em termos de conversão de CH₄ e de seletividade para os produtos:

Tabela 7 – Relação entre a produção de Hidrogénio e de Monóxido de Carbono, de acordo com o consumo de Metano ao longo do período da Reação.

Catalisadores	Conversão CH ₄ (%)			H ₂ /CO	
	Início	Final	ΔConversão CH ₄ (%)	Início	Final
NiAl	62,9	62,7	0,2	1,88	1,84
NiY	61,9	63,8	1,9	1,95	1,93
Ni2Y.Al	65,8	69,4	3,6	1,96	1,98
Ni2,5Y.Al	66,5	69,4	2,9	1,97	1,98
Ni5Y.Al	69,7	73,3	3,6	2,04	2,03

O catalisador **NiAl** é o único que apresenta algum decréscimo na conversão do CH_4 . Todos os outros catalisadores, principalmente os de suporte misto, **Ni2YAl**, **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, para além de não apresentarem qualquer sinal de desactivação, indicam um aumento de atividade inicial relacionada com o aumento do teor em Y_2O_3 adicionado aos suportes.

OPM pela SELETIVIDADE do CO_2

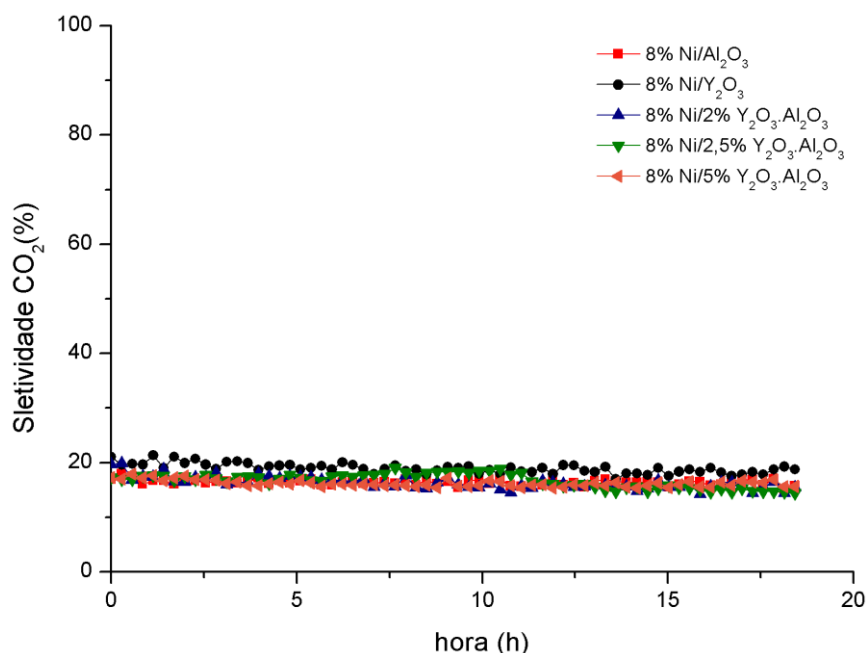


Figura 14 - Seletividade dos catalisadores para o Dióxido de Carbono durante um período de 18 horas de reação de Oxidação Parcial do Metano à temperatura de 800 °C.

A Figura 14 representa a seletividade de cada um dos catalisadores para o CO_2 durante a reação. Durante as 18 horas de registo o comportamento dos catalisadores parece ser semelhante, registando-se uma seletividade baixa (20%).

Estes resultados, essencialmente para os catalisadores de suporte misto, sugerem que o aumento de teor em Y_2O_3 , que já se sabia que interferia no aumento de dispersão do metal nos suportes, pode ser igualmente responsável pela elevada estabilidade dos catalisadores, demonstrada durante todo o período de reacção.

Conclui-se que a conversão em CH_4 é favorável à obtenção de CO e H_2 , mas que o catalisador misto com maior teor em Y_2O_3 (**Ni5YAl**) é o que apresenta melhores condições para produzir H_2 através da OPM.

Os resultados de DRS mostraram a presença de espécies de NiO em todos os catalisadores e os resultados de TPR revelaram, para além da presença de NiO na forma livre, a possível formação de um composto de interação entre o Ni e o promotor, a espécie NiYO_3 , que aumenta com o teor de Y_2O_3 nos suportes.

Os resultados obtidos nestes testes catalíticos mostram um aumento de conversão em CH_4 e um aumento de seletividade para o H_2 e para o CO com o aumento de teor do promotor nos catalisadores mistos, indicando uma possível influência daquela espécie nas etapas do mecanismo da reação.

Sugere-se, considerando os perfis obtidos para todos os gases, que esta reação de OPM ocorreu por uma sequência de etapas que se aproximam do mecanismo reacional indireto (Jin, et al., 2000). O Metano é oxidado (há um consumo elevado de oxigénio desde o início) e formam-se Dióxido de Carbono e Água (a água não foi determinada). O gás reage com o CH_4 que ainda não reagiu, dando origem a CO e H_2 . Não havendo registo de desativação, estas etapas mantiveram-se durante todas as 18 horas de registo da reação.

Requies e seus colaboradores compararam resultados da reação de OPM à temperatura de 800 °C sobre catalisadores de 15%Ni em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiA) e catalisadores de Ni em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovidos com óxidos de Mo, Mn e Sn (NiMoA, NiMnA e NiSnA, respetivamente). Discutiram a importância da adição destes óxidos através da influência da interação entre o metal e o suporte na alteração da atividade e da estabilidade daqueles catalisadores. A adição de Molibdénio ao catalisador de NiA permitiu obter melhores resultados de conversão de Metano e de seletividade para o Hidrogénio e para o Monóxido de Carbono, relativamente ao catalisador puro NiA. Mas o mesmo não se verificou para os outros óxidos, de Mn e Sn. O autor afirma que ambos influenciam a interação entre o Níquel e o respetivo suporte, havendo por isso um aumento da dispersão do metal sobre a superfície do catalisador e favorecendo a sinterização, ou seja, a desativação precoce do catalisador (Requies, et al., 2008). O mesmo autor modificou também os catalisadores de NiA com MgO e com CaO e obteve melhores resultados para a reação de OPM, justificada pelo aumento de estabilidade desses aditivos nos suportes (Requies, et al., 2006).

Zhang e seus colaboradores estudaram o desempenho de catalisadores de 10%NiO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ durante 100 horas de reação de OPM à temperatura de 750 °C. Com um rácio de CH_4/O_2 igual a

1.6, atingiram valores de conversão de CH_4 de aproximadamente 93% e de seletividade para o H_2 de 90% sem apresentarem sinais de desativação durante esse período (Zhang, Li, Wen, & Li, 2006).

Rogatis e seus colaboradores realizaram testes de estabilidade de OPM durante 65 horas à temperatura de 900 °C com catalisadores de Ni e Cu impregnados em Alumina, 10%Ni/ Al_2O_3 e 5%Ni/5%Cu- Al_2O_3 . Estes catalisadores bimetálicos não favorecem a formação de carbono na superfície, contrariamente ao que se verificou com o catalisador sem Cu (Rogatis, Montini, Cognigni, Olivi, & Fornasiero, 2009).

Pompeu e seus colaboradores testaram a estabilidade dos catalisadores de Níquel suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com a adição de Zr- O_2 , durante 50 horas de reação de OPM. A adição do promotor, apesar de não melhorar a conversão em CH_4 aumenta favoravelmente a estabilidade dos materiais, impedindo a deposição de carbono na sua superfície (Pompeo, Nichio, Ferretti, & Resasco, 2005).

4.2 Testes Catalíticos (Condição *Diluída*)

Neste subcapítulo pretende-se demonstrar qual dos cinco catalisadores em estudo apresentou melhor desempenho para a Oxidação Parcial do Metano, em Condição *Diluída*, através de duas situações distintas.

O início do registo começou à temperatura de 350 °C e depois variou-se esta grandeza a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min até se atingir 800 °C. Estabeleceu-se uma relação entre a Conversão de Metano e a temperatura (ver Figura 15):

CONVERSÃO DO CH₄ POR VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

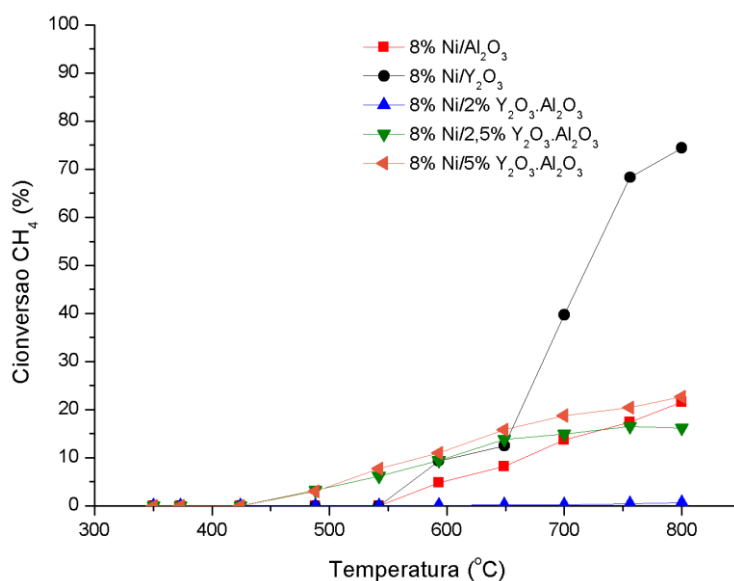


Figura 15 - Conversão de Metano ao longo do tempo por variação da Temperatura (10°C/min) no interior do reator. Mistura Reacional: 80%He + 13,3%CH₄ + 6,6%O₂.

O catalisador **NiY** destaca-se na Figura 15, pela forma como a conversão de CH₄ acompanha o aumento da temperatura. Igualmente, o catalisador misto com maior teor em Ítria, **Ni5YAl**, regista valores de conversão crescentes com o aumento da temperatura, embora não ultrapasse nunca os 23%. Para os catalisadores **Ni2,5YAl** e **NiAl** observou-se a mesma tendência embora a conversão não chegue a atingir os 22%.

Observa-se a atividade do catalisador **Ni2YAl**, que apresenta valores de conversão sempre inferiores a 1%.

A partir dos resultados de conversão de Metano, calculou-se **para** cada catalisador a velocidade de reacção e **o respetivo** TOF:

$$r_{A0} = kC_{A0}$$

Com estes resultados obtém-se uma medida de atividade, para cada um deles, na ausência de *coque* (ver Tabela 8).

Tabela 8 - Resultados de velocidade de reação de cada um dos catalisadores para a Reação de OPM (Condição Diluída).

	$-r_{A0} (\mu\text{mol.s}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1})$					
	T=530 °C	T=590 °C	T=650 °C	T=710 °C	T=770 °C	T=800 °C
NiAl	0	0	7,2	11,40	17,58	20,33
NiY	0	0	13,80	16,90	41,43	43,59
Ni2YAl	0	0	0,11	0,20	0,22	0,38
Ni2,5YAl	5,23	9,30	13,01	17,56	17,72	18,45
Ni5YAl	3,99	9,64	12,40	16,25	18,38	18,79

Verifica-se que entre 530 °C e 570 °C apenas os catalisadores de suporte misto **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl** exibem atividade catalítica. Só a partir de 650 °C os restantes catalisadores apresentam valores de velocidade diferentes de zero. À temperatura de 770 °C destaca-se o **NiY**, com um valor superior aos restantes. A 800 °C, este catalisador atinge um valor máximo de atividade de $\sim 43 \mu\text{mol.s}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Segue-se o **NiAl** com $\sim 20 \mu\text{mol.s}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, e logo de seguida com valores muito próximos os catalisadores de suporte misto **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**.

É evidente que para os catalisadores **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl** a velocidade da reação não acompanha, como até aqui, o aumento da temperatura a partir de 770 °C. A OPM é uma reação muito rápida e, por isso, podem estar a ocorrer limitações difusionais externas, afetando a velocidade da reação para estes catalisadores.

Para calcular TOF, calculou-se a dispersão “aparente” do metal (%) para cada catalisador³ (ver Tabela 9).

Tabela 9 – Cálculo de "dispersão aparente" a partir dos resultados de taxa de reação de desidrogenação de ciclo-hexano (Santos D. C., 2009).

	Taxa de desidrogenação ($\times 10^{-3}$ mol/h/g _{cat})	Dispersão "aparente" (%)
NiAl	5,1	0,40
NiY	2,0	0,16
Ni2YAl	4,0	0,31
Ni2,5YAl	4,2	0,33
Ni5YAl	9,5	0,75

Associando estes valores de dispersão “aparente” à quantidade de centros ativos existentes na superfície de cada catalisador (estimando “novos” valores de Quimissorção de H₂), obtem-se TOF recorrendo então à equação (2.6):

$$TOF = \frac{-r_A \text{ (mol. s}^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}\text{)}}{\text{quantidade de centros ativos (mol. g}_{cat}^{-1}\text{)}}$$

Os resultados para cada valor de temperatura estão expressos na seguinte Tabela 10.

³ Estabeleceu-se uma relação direta entre a dispersão do metal (%) e a velocidade de reação de desidrogenação do ciclo-hexano para o NiAl (obtidos em (Santos D. C., 2009)), e determinou-se por estimativa um valor de "dispersão aparente" para cada um dos restantes catalisadores (Lisboa, Terra, Silva, Saitovitch, & Passos, 2011).

Tabela 10 - Cálculo de TOF de cada um dos cinco catalisadores em função da temperatura.

	TOF (s ⁻¹)					
	T=530 °C	T=590 °C	T=650 °C	T=710 °C	T=770 °C	T=800 °C
NiAl	0	0	0,92	1,46	2,25	2,60
NiY	0	0	4,51	5,52	13,54	14,25
Ni2YAl	0	0	0,02	0,03	0,04	0,06
Ni2,5YAl	0,81	1,45	2,03	2,73	2,76	2,87
Ni5YAl	0,28	0,66	0,85	1,12	1,27	1,29

Os resultados de TOF justificam, possivelmente, a importância que o grau de dispersão da fase metálica assume na atividade destes catalisadores com o aumento da temperatura. Ou seja, uma maior dispersão do metal sobre o suporte, aliada possivelmente a uma fraca interação entre ambos, pode ser responsável pela mobilidade fácil e aglomeração dessas partículas, diminuindo consequentemente a área específica disponível e, por fim, a atividade. Provavelmente, poderá ter ocorrido Sinterização. Este fenómeno pode ter ocorrido para os catalisadores de suporte misto com maior teor em Ítria, **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, para os quais também já se tinha verificado a possibilidade de ocorrerem limitações difusionais externas.

Os resultados obtidos demonstram que o catalisador **Ni2,5YAl** é o catalisador mais ativo para esta etapa da Reação.

M. Bradford e seus colaboradores, nos seus trabalhos de reforma de metano, obtiveram resultados de TOF mais baixos para os catalisadores com maior atividade. O catalisador Ni/TiO₂, que inicialmente era mais ativo que os restantes (Ni/MgO e Ni/SiO₂), acabou por apresentar sinais de desativação que foram justificados com a ocorrência de uma de duas possibilidades: a sinterização das partículas de metal ou um possível bloqueio dos centros ativos, por deposição de carbono ou por migração de partículas de TiOx.

O catalisador menos ativo, Ni/MgO, apresentou estabilidade catalítica durante as 44h de reação. É ainda reportado pelo mesmo grupo a possibilidade de os catalisadores mais ativos possuírem centros ativos capazes dissociar a molécula de CO e manterem o Carbono ligado à superfície (Bradford & Vannice, 1996). Ou seja, os catalisadores mais ativos (com maior seletividade para o CO) são os que possuem maior tendência para a desativação.

Quando o reator atinge a temperatura de 800 °C, durante as 2h seguintes, o desempenho catalítico de cada catalisador é avaliado sempre a esta mesma temperatura (ver Figura 16).

DESEMPENHO CATALÍTICO DURANTE A REAÇÃO DE OPM

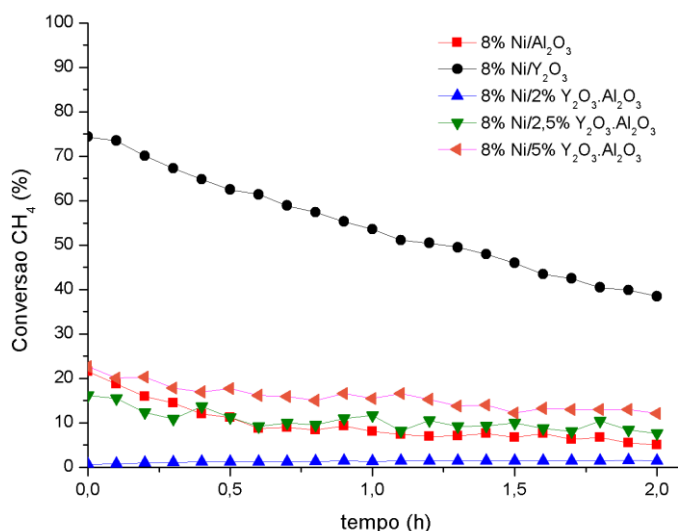


Figura 16 - Registo de conversão em Metano para os catalisadores em estudo durante duas horas de reação de OPM, à temperatura de 800 °C.

O catalisador **NiY** tem um máximo de conversão em CH₄ no instante inicial deste registo, de cerca de 74% e, a partir daí, o comportamento inverte-se verificando-se uma diminuição acentuada durante as restantes duas horas. A estabilidade do catalisador é afetada, apresentando um valor final de cerca de 36%.

Com exceção do **Ni2YAl**, todos os catalisadores atingem os seus máximos de conversão em metano à temperatura de cerca de 800 °C, diminuindo a conversão durante o resto do período, embora com registos de atividade muito mais baixos que o catalisador puro em Ítria. A diminuição de conversão do catalisador sem Ítria, **NiAl**, é ligeiramente mais acentuada que a dos catalisadores de suporte misto **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**. Pode sugerir-se a partir deste estudo que a adição em Ítria aos suportes influencia a estabilidade dos catalisadores (ver Tabela 11):

Tabela 11 - Consumo de CH₄ ao longo do período da Reação de OPM a 800 °C para cada catalisador.

Catalisadores	Conversão CH ₄ (%)		
	Início ($t_i = 0h$)	Final ($t_f = 2h$)	Δ Conversão CH ₄ (%)
NiAl	21,6	5,3	16,3
NiY	74,4	36,5	37,9
Ni ₂ YAl	0,7	1,6	0,9
Ni _{2,5} YAl	16,2	9,7	6,5
Ni ₅ YAl	22,7	13,4	9,3

Esta variação de estabilidade ao longo do tempo pode ser justificada por deposição de *coque* na superfície dos catalisadores.

Por outro lado, o aumento do teor em Ítria nos suportes mistos, principalmente **Ni_{2,5}YAl** e **Ni₅YAl**, reduz o decréscimo de conversão em metano entre os momentos inicial e final do período de registo, comparando com o catalisador **NiAl**. Com um valor de conversão inicial de 22,7% e final de 13,4% o catalisador misto **Ni₅YAl** é o mais beneficiado com a adição de Ítria no suporte.

4.3 Espectroscopia de Fotoeletrões de raios-X

Os resultados desta técnica foram recolhidos num computador associado ao equipamento de análise através do *software* **Avantage**. O formato dos dados foi depois convertido e os resultados tratados por um outro *software*, o **CasaXPS 2.3.16**. Aqui, os dados foram processados e representados graficamente de forma a atribuir um significado a cada análise. É importante que o tratamento destes dados e a sua interpretação sejam rigorosos, para que as conclusões sejam, o mais possível, fiéis à verdadeira composição e estrutura da superfície das amostras dos catalisadores que se pretendem conhecer.

As análises de *survey* fornecem as primeiras informações da análise, identificando os elementos presentes em cada amostra. Para cada um dos catalisadores foram realizados dois *surveys*, um da amostra calcinada e ativada/reduzida, num momento anterior à Reação, (Grupo A) e outro de uma amostra que tenha sido sujeita a Reação (Grupo B).

Apesar de esta análise ser útil numa primeira fase de identificação dos elementos, elas são pouco específicas e conclusivas. Assim, e apesar de ter sido realizada para todos os catalisadores, optou-se por colocar apenas o exemplo de um deles (Figura 17 e Figura 18).

Surveys

8%Ni/ α -Al₂O₃

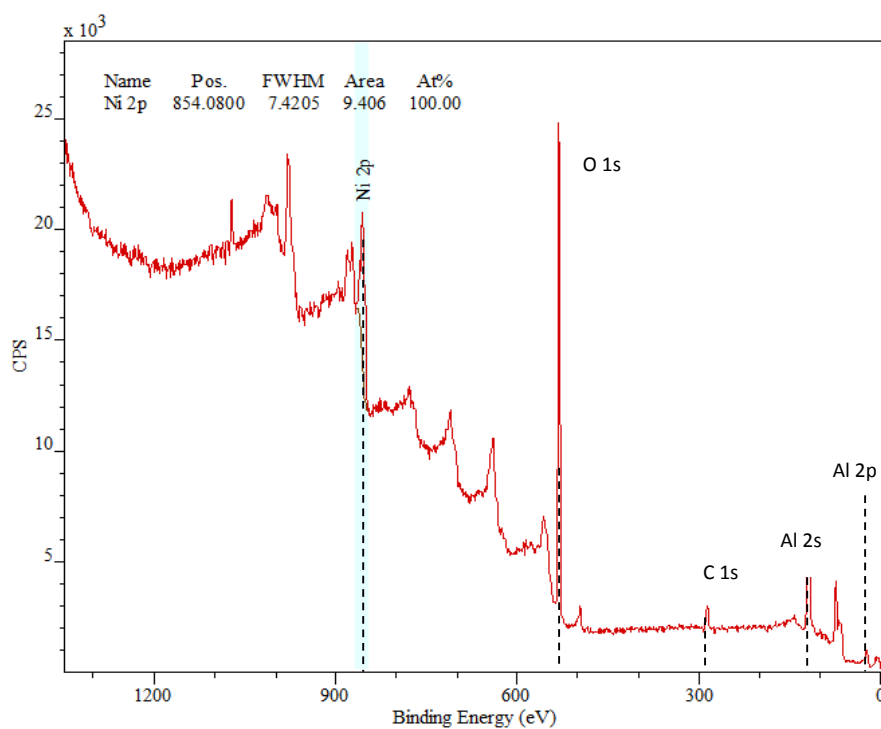


Figura 17 - Survey da amostra de 8%Ni/ α -Al₂O₃ depois de calcinada e ativada (grupo A); Os principais picos de interesse que representam a composição à superfície do catalisador são Ni 2p – 854,08 eV, O 1s – 531,08 eV, C 1s – 286,08 eV, Al 2p – 74,08 eV;

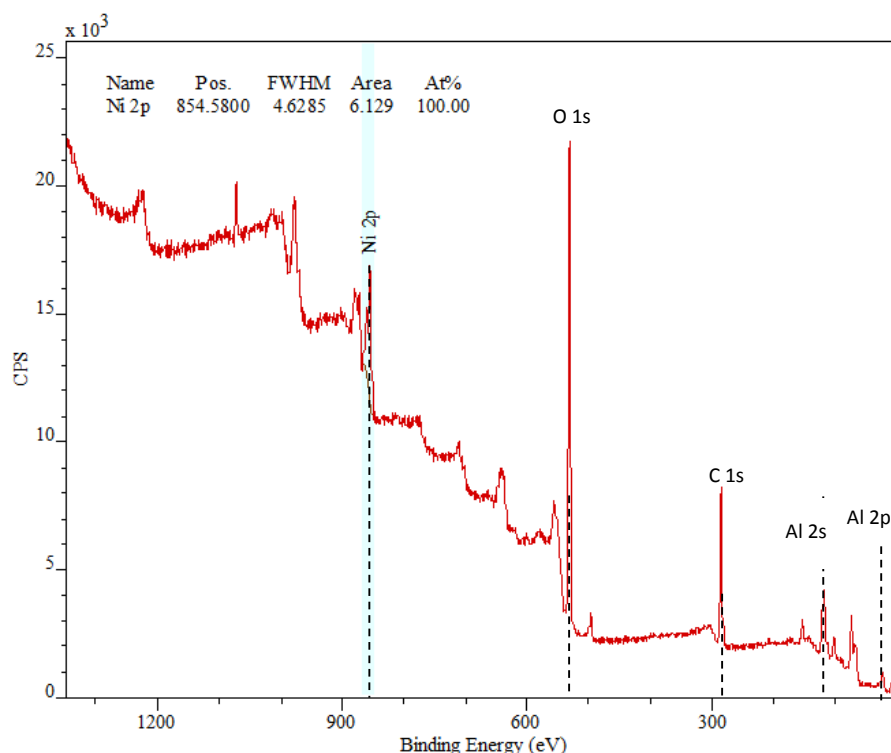


Figura 18 - Survey da amostra de 8%Ni/ α -Al₂O₃ depois da Reação de OPM (grupo B); Os principais picos de interesse que representam a composição à superfície do catalisador são Ni 2p – 854,58 eV, O 1s – 530,58 eV, C 1s – 284,08 eV, Al 2p – 73,08 eV;

Os gráficos permitiram identificar os elementos que compõem a superfície do mesmo catalisador, 8%Ni/ α -Al₂O₃, depois de calcinado e ativado (Figura 17) e depois da Reação de OPM (Figura 18). A azul está marcada a região de energia que corresponde à identificação do Níquel (Ni 2p).

Na Tabela 12 é possível comparar os valores de Energia de Ligação dos elementos de Níquel e Carbono dos dois surveys obtidos. Verifica-se, de A para B, uma diminuição da concentração mássica (Área) de Níquel na superfície. O Carbono, pelo contrário, regista um aumento durante a Reação. Os valores de Energia de Ligação praticamente não se alteram.

Tabela 12 – Valores da posição dos picos (eV) que indentificam as transições fotoeletrónicas dos átomos de Níquel e de Carbono que se encontram na superfície dos catalisadores de NiAl, amostra calcinada e ativada (amostra grupo A) e amostra usada na Reação de OPM (amostra grupo B).

Ni.Al	A		B	
	Energia de Ligação (eV)	Área	Energia de Ligação (eV)	Área
Ni 2p	854,08	9,41	854,58	6,13
C 1s	286,08	1,07	286,04	4,02

Análise Elementar

Apesar da utilidade da análise dos Surveys, a análise individual ao Alumínio, Ítrio, Oxigénio, Níquel e Carbono, permitirá obter informações mais rigorosas sobre o estado de oxidação de cada elemento e prever a composição na superfície de cada catalisador.

O procedimento de tratamento dos dados foi idêntico para todos os elementos. Aplicou-se uma *linha de base (background)* e efetuou-se um *ajuste (fitting)* aos pontos da curva para recolher um valor de área integrada abaixo desses pontos.

O *software* CasaXPS trabalha com algoritmos específicos dedicados a esta técnica de espectroscopia, Algoritmo de Shirley para a definição da *linha de base* e Algoritmo de Kratos para o *fitting*, com a função Gaussiana-Lorentiziana na proporção de 70-30.

A análise a cada elemento foi feita por aplicação dessa linha de base (a preto) e um ajuste aos dados na deconvolução dos picos definidos (a roxo, vermelho, azul, azul mais escuro, castanho e preto). Todas as amostras foram igualmente preparadas (impregnação seca), calcinadas (650 °C) e ativadas (800 °C).

Apresentam-se em seguida os espectros de XPS das amostras de cada catalisador, antes e depois da reação, referidos a cada um dos elementos. As Figuras 19 e 20 correspondem ao Alumínio, as Figuras 21 e 22 ao Ítrio, Figuras 23 e 24 ao Oxigénio, Figuras 25 e 26 ao Níquel, e Figura 27 corresponde ao Carbono.

Al (Alumínio)

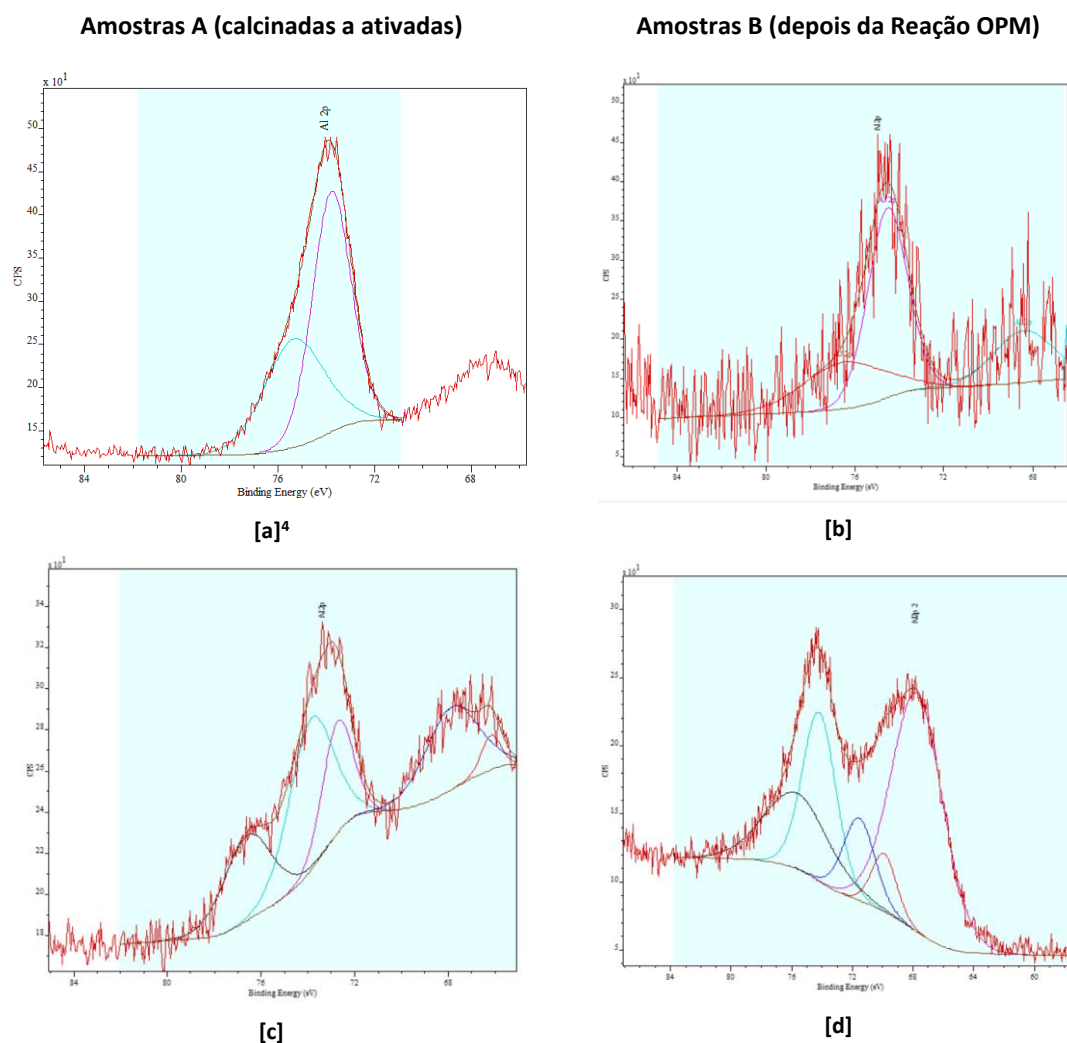


Figura 19 - Resultados de XPS ao elemento de Al: 8%Ni/ α -Al₂O₃ ([a] e [b]), 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([c] e [d]), são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas pós a Reação OPM (B).

⁴ Escala má definida durante a análise impossibilitou a aplicação de um *background* adequado. Um pico menos energético neste gráfico não sofreu tratamento.

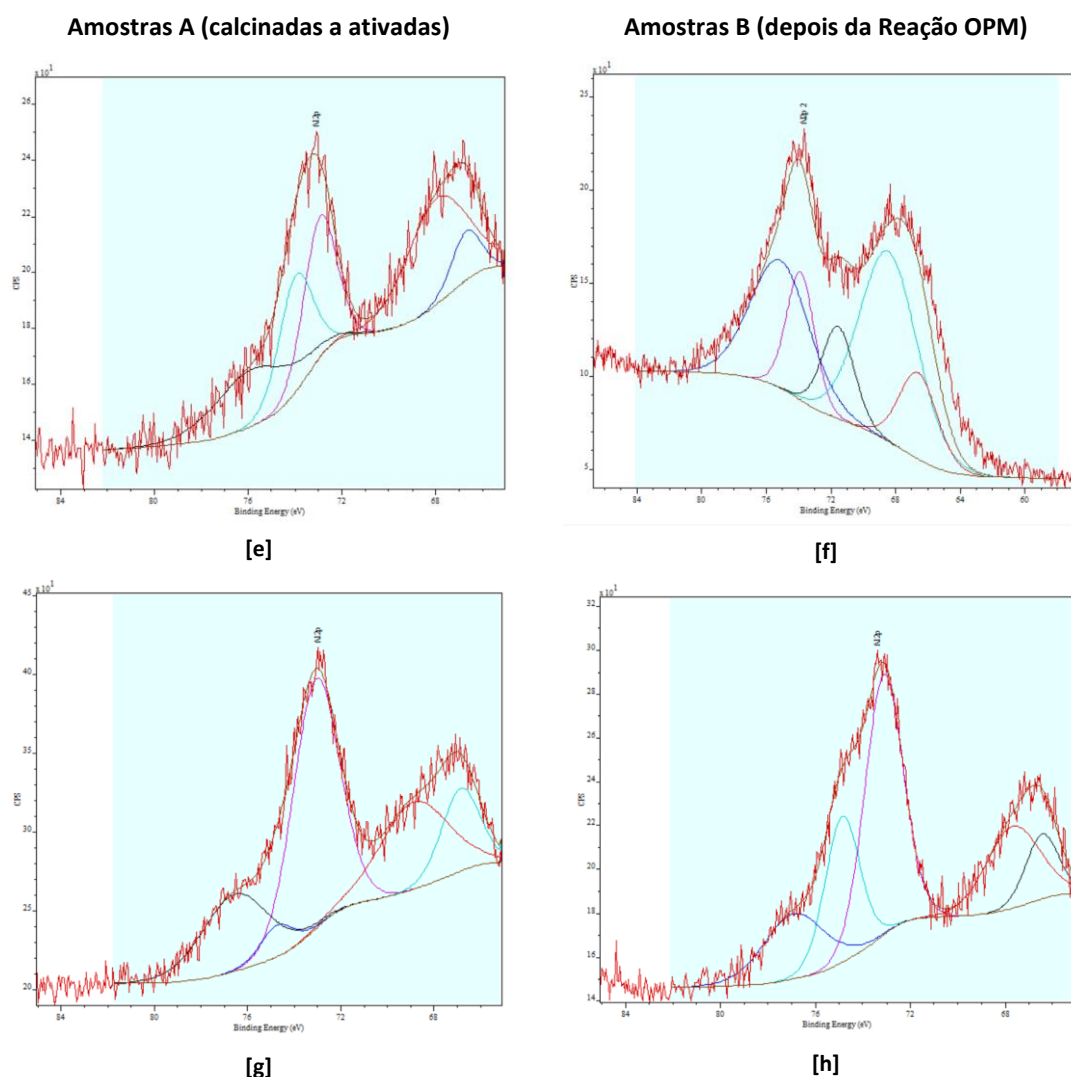


Figura 20 - Resultados de XPS ao elemento de Al; 8%Ni/2,55%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([e] e [f]) e 8%Ni/5%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([g] e [h]) são os catalisadoreê das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas pós Reação OPM (B).

O Alumínio (Número Atômico 13), metal representativo do Grupo 13 e Período 3 da Tabela Periódica é trivalente e, em solução, tem tendência para formar iões Al³⁺. A possibilidade de inclusão desses iões na rede de NiO durante a impregnação é discutida durante os resultados de TPR para o catalisador de NiAl (Santos D. C., 2009).

Oxidos e hidróxidos de Alumínio são extremamente difíceis de diferenciar por XPS. A presença de dois picos vizinhos é reportada por (Surface Science Western, 2013) com energias de ligação 72,7 eV e 74,1 eV, identificando, respectivamente, a presença de Alumínio na forma metálica e na forma de óxido (ver Figura X em Anexo 4).

Outras referências apresentam para o pico de referência deste elemento uma energia de ligação de 72,65 eV para o Al puro, e de 74,7 eV para o óxido, Al₂O₃ (Wagner, 1979).

Tabela 13 - Resultados da análise ao elemento Al (Alumínio) em cada amostra de catalisador, antes da Reação de OPM (A) e depois (B), obtidos por Advantage e tratados por CasaXPS.

Energia de Ligação (eV)	NiAl		Ni2YAl		Ni2,5YAl		Ni5YAl	
Amost.	A	B	A	B	A	B	A	B
Pico 1								
n.d.								
		68,39	66,18	67,73	66,70	66,60	66,84	66,44
			67,87	69,90	67,97	68,44	68,84	67,67
Pico 2								
Al 2p								
(Al⁰)	73,76		72,73	71,55	72,93	71,56	73,06	73,12
Pico 3								
Al 2p								
(Al³⁺)	75,31	74,52	73,88	74,18	73,96	73,88	74,74	74,86
Pico 4								
n.d.				75,67	75,81	75,13	76,53	76,90
Pico 5								
n.d.		76,49	76,58					

É evidente a presença dos dois picos de Al⁰ e Al³⁺ em quase todos os catalisadores, apesar de depois da Reação resultarem pequenas variações de posição (ver Tabela 13).

É visível na Figura 20 – [a] (amostra A do catalisador **NiAl**) um pico que não sofreu tratamento.

Na amostra B do mesmo catalisador **NiAl**, desaparece o registo de Al⁰ da superfície do material e surgem identificados dois outros picos, um mais energético e outro menos (que corresponderá à mesma espécie de Alumínio que não foi “tratada” na amostra A).

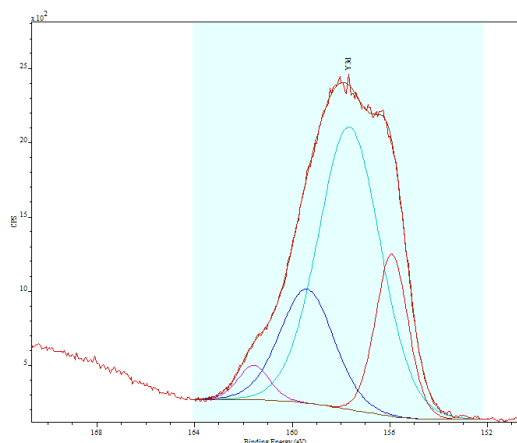
A sugestão de que iões de Al³⁺ podem incorporar o composto de NiO durante a preparação dos catalisadores mantém-se e poderia aqui ser reforçada realizando mais ensaios desta técnica em condições optimizadas.

Até aqui, nenhuma referência bibliográfica foi encontrada para suportar esta ideia.

Para todos os catalisadores de suporte misto, tanto em amostras A como B, para além dos dois picos característicos Al^0 e Al^{3+} , apresentam dois outros picos com valores $\sim 67 \text{ eV}$ e $\sim 68 \text{ eV}$. Não há conhecimento de valores de referência para estes resultados.

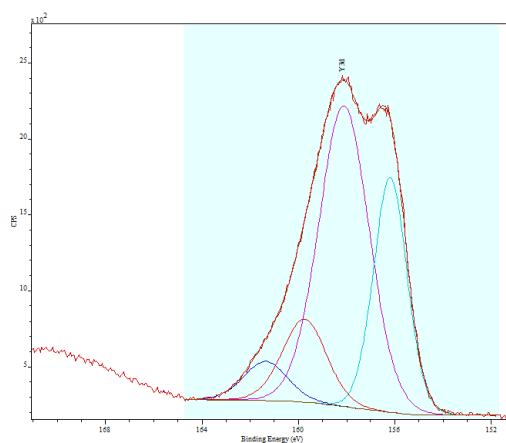
Y (Ítrio)

Amostras A (calcinaadas a ativadas)

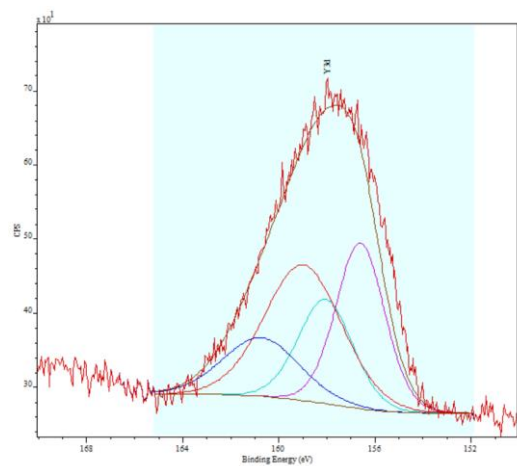


[a]

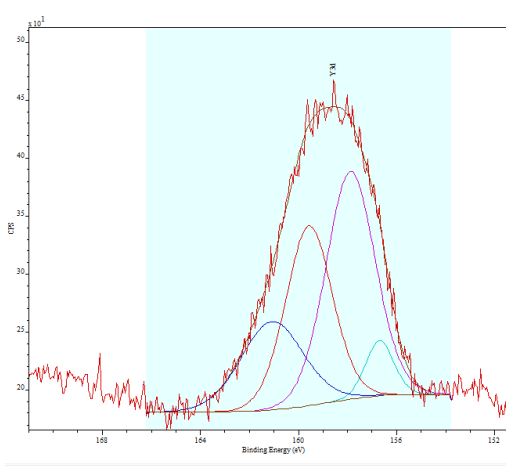
Amostras B (depois da Reação OPM)



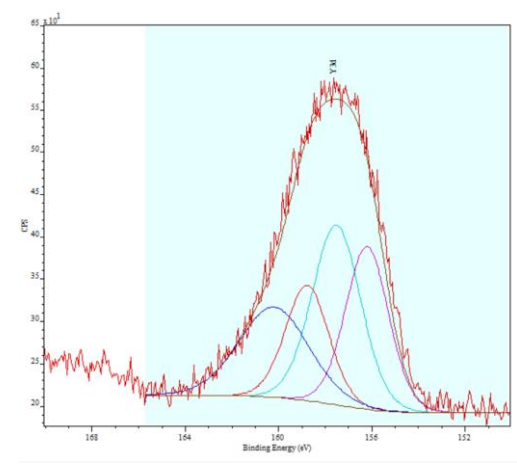
[b]



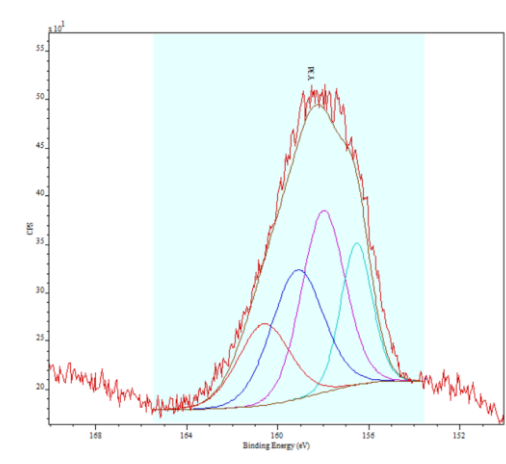
[c]



[d]



[e]



[f]

Figura 21 - Resultados de XPS ao elemento de Y; 8%Ni/Y₂O₃ ([a] e [b]), 8%Ni/2%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([c] e [d]), 8%Ni/2,5%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([e] e [f]) são os catalisadores das amostras calcinaadas e ativadas (A) e das amostras usadas pós Reação OPM (B).

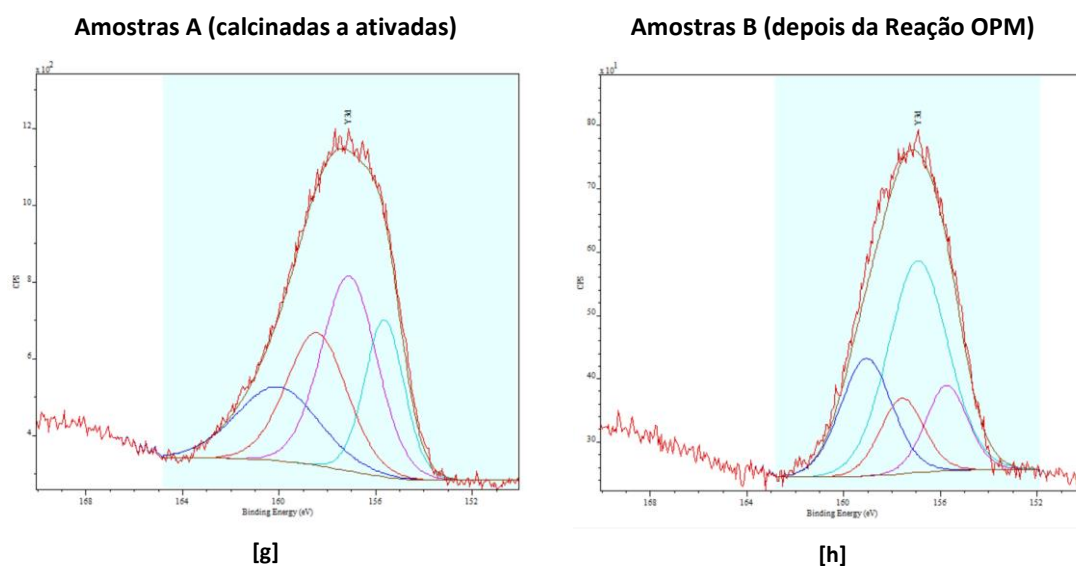


Figura 22 - Resultados de XPS ao elemento de Y; 8%Ni/5%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([g] e [h]) são as amostras do catalisador (A) calcinada e activada, e (B) usada pós Reação OPM.

O tratamento dos resultados obtidos foi feito com a deconvolução de 3 ou 4 picos para cada amostra de ambos os grupos, A e B.

O Ítrio (Número Atómico 39) é considerado um metal de transição, pertencendo ao Grupo 3 e ao Período 5, mas tem características semelhantes a elementos vizinhos de outros grupos. Na forma de óxido possui uma tendência forte para formar catiões Y³⁺, com a remoção de eletrões das orbitais 3s e 3d.

Referências consultadas (Surface Science Western, 2013) apontam os valores de 155,9 eV para o elemento isolado e 157,0 eV para o óxido do elemento, para 3d_{5/2}. Para 3d_{3/2}, os picos correspondem àqueles valores mais 2,05 eV.

Yaquan Wang e seus colaboradores indicaram para os resultados de análise aos seus catalisadores de Niquel suportados em Ítria, dois picos principais de Y³⁺ e dois picos satélite (Wang, Hong, Li, Wang, & Wang, 2008). O primeiro é referenciado a Y³⁺ de Y₂O₃ e o outro de Y³⁺ a Y₂O₃ com iões Ni²⁺ introduzidos na rede do óxido.

G.B. Sun apresenta o espectro de Y3d_{5/2} com o valor de 156,2 eV também para o catalisador de Ni/Y₂O₃, e afirma não haver formação de intermediário entre o metal e o suporte, por semelhança desse resultado com o espectro de Y₂O₃ puro (Sun G. B., Hidajat, Hu, & Kawi, 2008).

Tabela 14 - Resultados da análise ao elemento de Y (Ítrio) em cada amostra de catalisador, antes da Reação de OPM (A) e depois (B), obtidos por Advantage e tratados depois por CasaXPS.

Energia de Ligação (eV)	NiY		Ni2YAl		Ni2,5YAl		Ni5YAl	
Amost.	A	B	A	B	A	B	A	B
Pico 1								
Y 3d_{5/2} (Y³⁺)	155,91	156,19	156,61	156,37	156,21	156,55	155,65	155,75
Pico 2								
Y 3d_{5/2} (Y³⁺)	157,65	158,11	158,06	157,95	157,52	158,00	157,10	156,93
Pico 3								
Y 3d_{5/2} (Y³⁺) satélite1	159,39	159,74	158,99	158,26	158,78	159,14	158,44	157,59
Pico 4								
Y 3d_{5/2} (Y³⁺) satellite 2	161,57	161,35	160,75	159,63	160,20	160,61	160,07	159,07

Os picos principais de todas as amostras (ver Tabela 14) apresentam um perfil bastante semelhante aos daquele estudo, (Wang, Hong, Li, Wang, & Wang, 2008), conservam-se dois picos principais com valores de energia de ~ 156 eV e ~ 157 eV, e dois picos satélite com energia superior. Sugere-se que, para cada catalisador, existem Y³⁺ de Y₂O₃ e Y³⁺ de Y₂O₃ com iões Ni²⁺ introduzidos na rede do óxido. Este último, possivelmente, poderá ser ao composto formado entre o metal e o suporte de Y₂O₃, NiYO₃, como foi discutido nos resultados de caracterização de TPR e DRS (Santos & Passos, 2009).

O (Oxigénio)

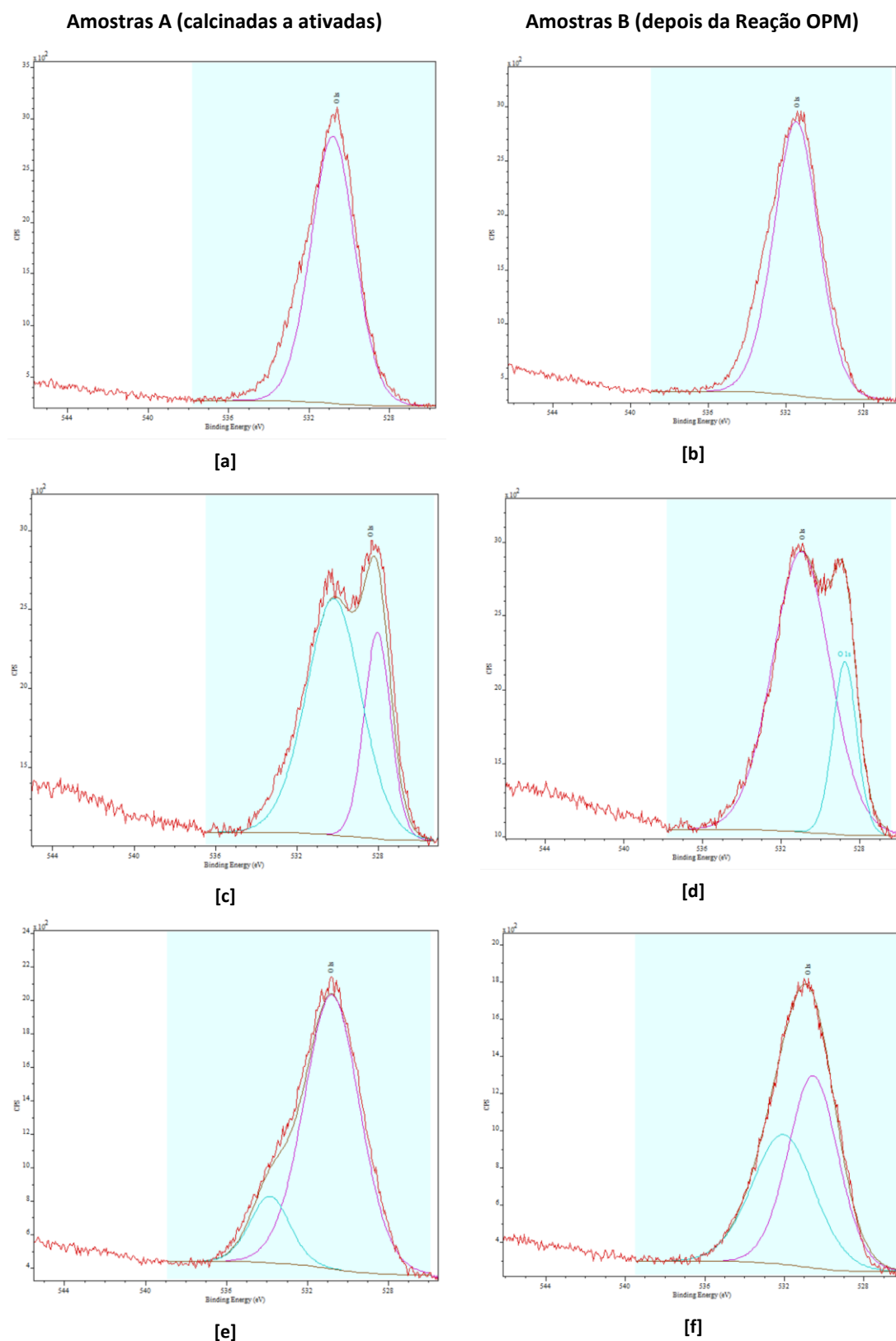


Figura 23 - Resultados de XPS ao elemento de O; 8%Ni/ α -Al₂O₃ ([a] e [b]), 8%Ni/Y₂O₃ ([c] e [d]), 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([e] e [f]) são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas para Reação OPM (B).

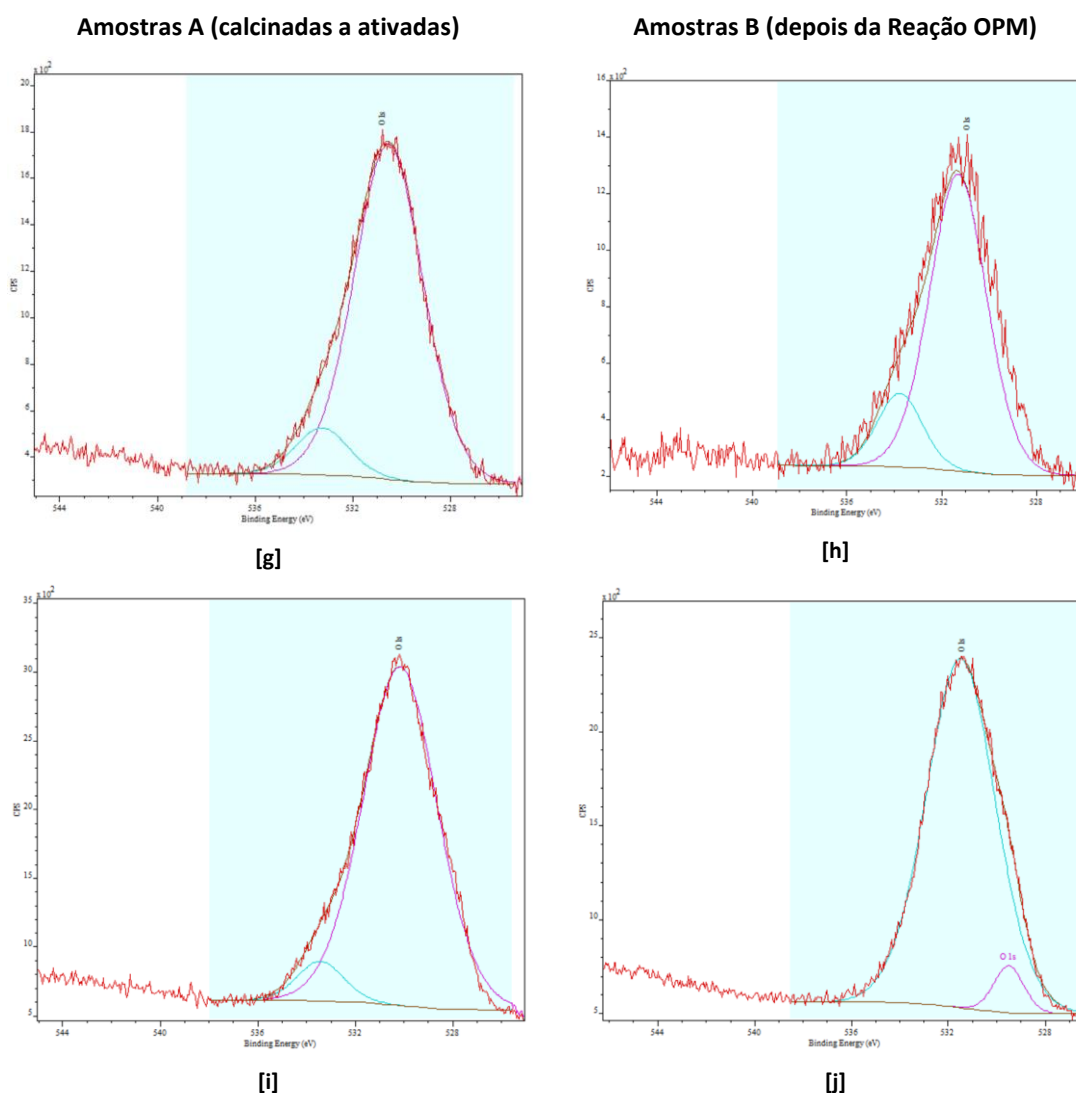


Figura 24 - Resultados de XPS ao elemento de O; 8%Ni/2,5%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([g] e [h]) e 8%Ni/5%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([i] e [j]) são os catalisadores das amostras calcinadas e ativadas (A) e das amostras usadas para Reação OPM (B).

A referência para o valor de energia de ligação de O 1s em Al₂O₃ é 531,6 eV (Wagner, 1979) ou 531,0 eV (Surface Science Western, 2013).

Segundo (Biesinger, et al., 2011), o valor 529,30 eV representa a presença de Oxigénio numa vizinhança próxima de Ni(II), NiO, assim como o pico de 531,1 eV, que é associado a locais defeituosos de óxidos, ou simplesmente a oxigénio adsorvido ou a espécies de hidróxido ligados a NiO. A possibilidade de existir um local defeituoso com oxigénio na estrutura de NiO é aceitável.

Um pico com energia de 532,8 eV é associado a água adsorvida, ou à presença de O₂ igualmente adsorvido. Para Ni(OH)₂ a energia de ligação de O 1s é de 530,9 eV.

Tabela 15 - Resultados da análise ao elemento O (Oxigénio) em cada amostra de catalisador, antes da Reação de OPM (A) e depois (B), obtidos por Advantage e tratados depois por CasaXPS.

Energia de Ligação (eV)	NiAl		NiY		Ni ₂ YAl		Ni _{2,5} YAl		Ni ₅ YAl	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Pico 1	-	-	528,04	528,76	-	-	-	-	-	529,50
Pico 2										
O 1s (O²⁻)	530,82	531,46	530,19	530,97	530,78	530,56	530,52	531,30	530,16	531,48
Pico 3	-	-	-	-	533,85	532,06	533,25	533,77	533,44	-

Em todas as amostras dos catalisadores do grupo A há registo da presença de um pico de ~ 530 eV que, segundo a bibliografia referida, indica a presença de Níquel na sua vizinhança, ou seja, NiO. Apenas para os catalisadores de suporte misto, ainda do grupo A, **Ni₂YAl**, **Ni_{2,5}YAl** e **Ni₅YAl**, há um segundo pico mais energético (~ 533 eV) que sugere ligação do Óxigénio a outros átomos (ver Tabela 15).

Possivelmente, tal como já foi referido anteriormente, poderá haver formação de um composto de NiYO₃, que resulta da interação entre o NiO e o Y₂O₃. É possível que através do oxigénio, com uma mobilidade elevada na presença dos cristais dispersos de Ítria, se promova essa interação (Sun G. B., Hidajat, Hu, & Kawi, 2008).

Esta possibilidade é coerente com a análise feita ao elemento Y mas, a análise ao Níquel deverá também estar de acordo com estas duas.

Na análise aos catalisadores de **NiY** e **Ni₅YAl** obteve-se ainda um outro pico de valor de energia de ligação (~ 528 eV) para o qual nenhuma referência bibliográfica foi encontrada.

Todos os valores obtidos para as amostras do grupo B correspondem, acompanhados de pequenos desvios mínimos de energia, aos mesmos picos das amostras A.

Ni (Níquel)

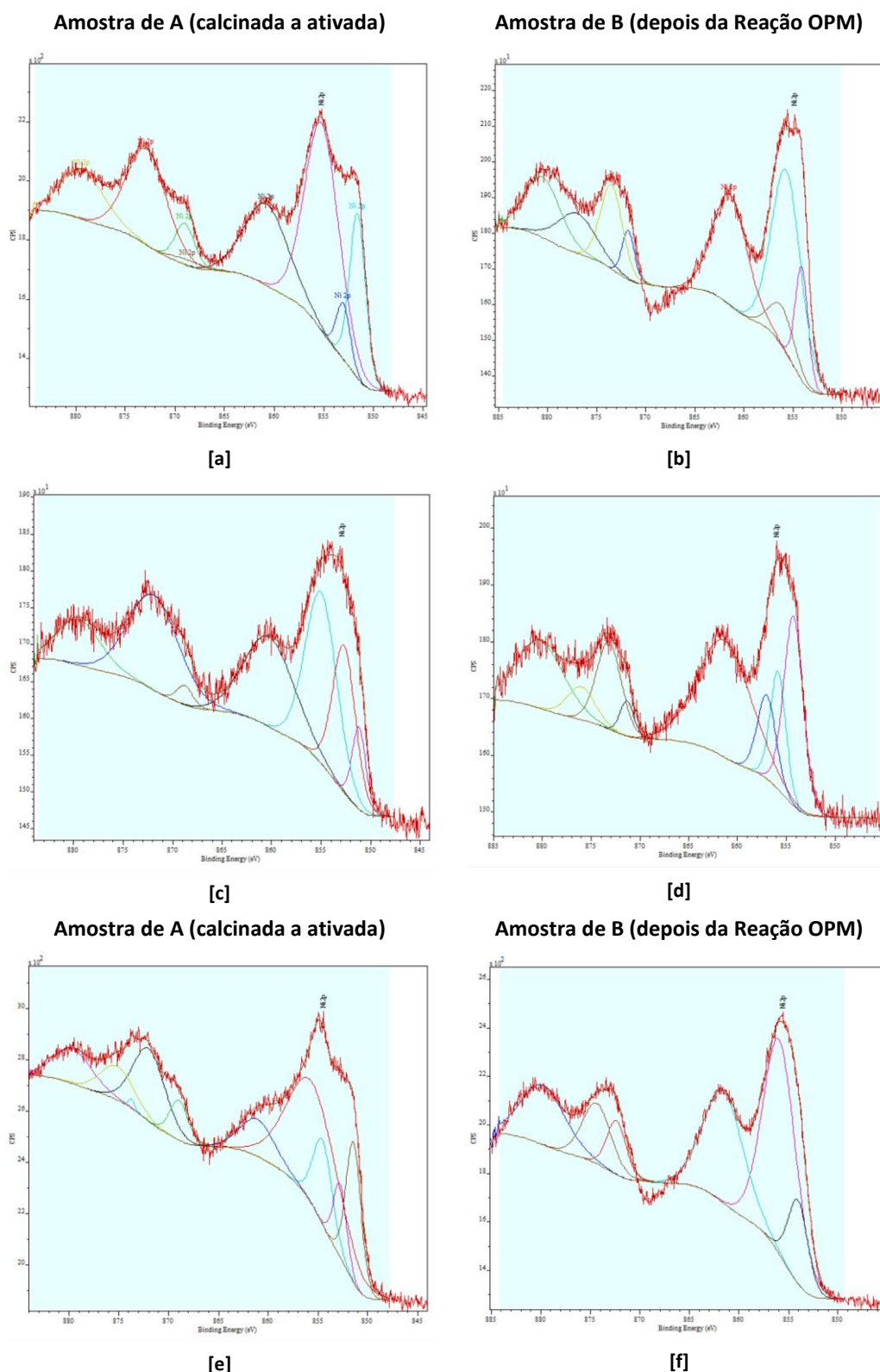


Figura 25 - Resultados de XPS ao elemento de Ni; 8%Ni/ α -Al₂O₃ ([a]), 8%Ni/Y₂O₃ ([b]), 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([c] e [d]) e 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([e] e [f]) são os catalisadores de amostras calcinadas e ativadas (A) e de amostras usadas na Reação de OPM (B).

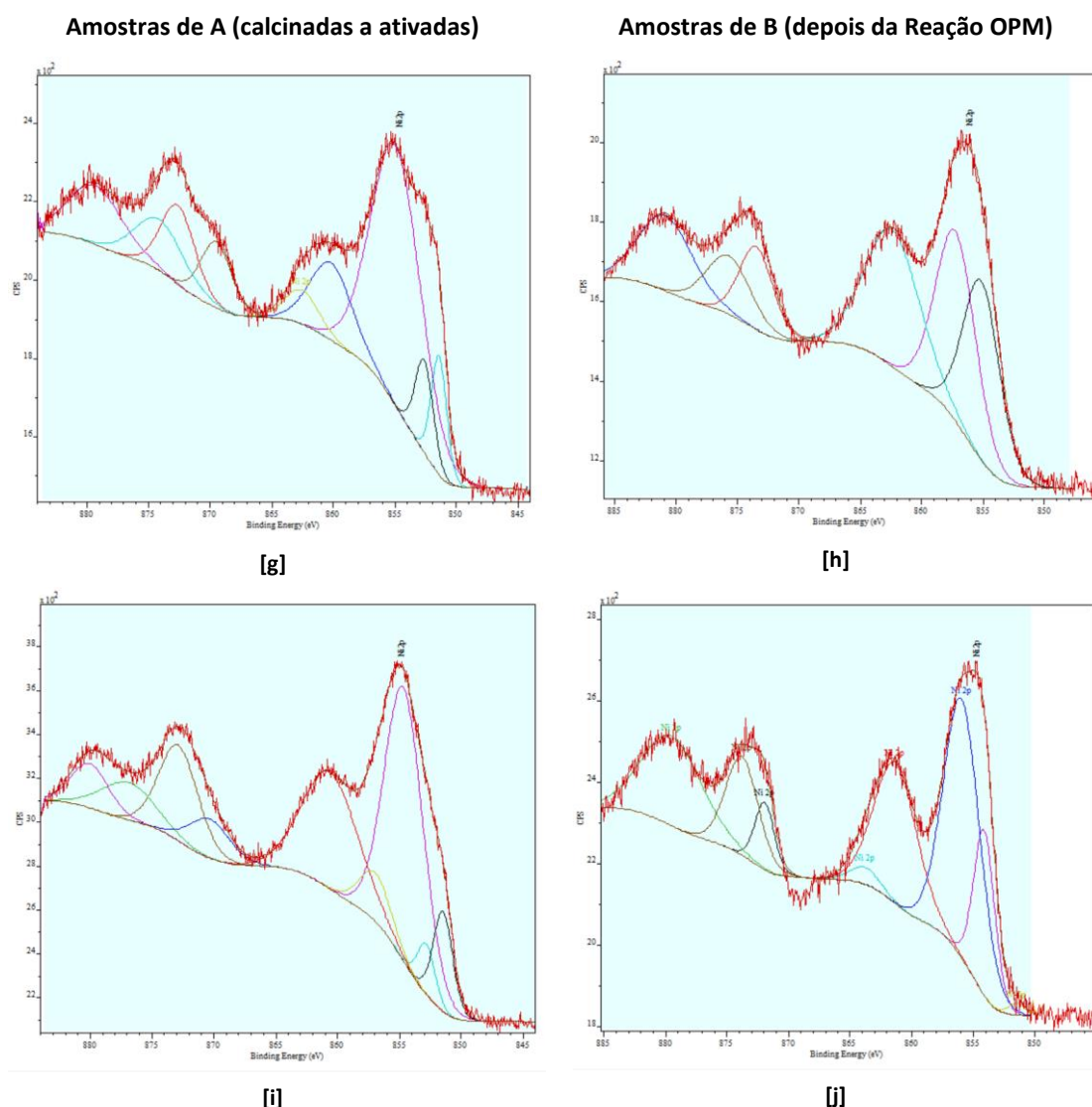


Figura 26 - Resultados de XPS ao elemento de Ni; 8%Ni/2,5%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([g] e [h]) e 8%Ni/5%Y₂O₃.α-Al₂O₃ ([i] e [j]), os catalisadores de amostras calcinadas e ativadas (A) e de amostras usadas na Reação de OPM (B).

Verifica-se nas Figuras 25 e 26 que os melhores ajustes a cada espectro das amostras se obtêm pela deconvolução de 6, 7 ou mesmo 8 picos aos dados obtidos. Esta situação é justificada pela presença de *shake-up lines* na vizinhança dos picos principais mas também pelo efeito de *multiplet splitting* característico do Níquel.

Por observação dos resultados obtidos é visível a identificação de Ni²⁺ e Ni⁰ para os diferentes níveis *Ni 2p_{3/2}* e *Ni 2p_{1/2}*. A posição dos picos apresenta pequenas variações que podem ser justificadas por pequenas diferenças do ambiente envolvente na superfície dos materiais (Moulder, Stickle, E. Sobol, & Bomben, 1995).

Veja-se na Tabela 16 os valores de todos os picos encontrados para cada amostra e, logo de seguida, a sugestão que se faz da análise destes resultados.

Tabela 16 – Estudo do estado de oxidação do Níquel em cada amostra de catalisador, antes da Reação OPM (A) e depois da Reação de OPM (B), por análise dos resultados obtidos e tratados por CasaXPS.

Energia de Ligação (eV)	NiAl		NiY		Ni2YAl		Ni2,5YAl		Ni5YAl	
Amost.	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Pico 1 Ni2p _{3/2} (Ni ⁰)	851,59	-	851,15 852,66	-	851,43 852,80	-	851,42 852,61	-	851,47 852,81	851,44
Pico 2 Ni2p _{3/2} (Ni ¹⁺)	853,04	854,11	-	854,26	854,53	854,03	-	-	854,64	854,11
Pico 3 Ni2p _{3/2} (NiO _c ²⁺)	855,20	855,66 856,13	854,99	855,83 857,00	855,53	855,92	854,91	855,15 857,25	856,94	855,94
Pico 4 Ni2p _{3/2} (NiO _c ²⁺) satélite3	860,78	861,41	860,25	861,33	861,07	861,58	860,18 862,53	862,39	860,59	861,32 863,78
Pico 5 Ni2p _{3/2} (Ni ⁰) satélite1	868,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pico 6 Ni2p _{1/2} (Ni ⁰)	868,98	-	868,75	-	868,94	-	869,49	-	870,34	-
Pico 7 Ni2p _{1/2} (Ni ²⁺)	872,87	871,77	871,88	871,33	871,96	782,35	872,59	-	872,85	871,94
Pico 8 Ni2p _{3/2} (NiO _c ²⁺) satélite3	-	873,49	-	873,18	873,71	874,34	874,12	873,46	-	873,76
Pico 9 n.d.	-	877,00	-	876,01	875,16	-	-	875,72	876,91	-
Pico 10 n.d.	879,33	880,49	879,49	880,23	-	879,77	879,34	880,87	880,03	879,48

O Pico 1 identifica o Níquel metálico (Ni^0). Ele está presente essencialmente nas amostras do grupo A e apresenta dois registos distintos para cada catalisador, com excepção do **NiAl**.

O catalisador **Ni5YAl** apresenta registo deste pico na amostra B, mostrando, ainda no final da Reação, Níquel metálico na superfície do material.

O Pico 5 é satélite do Pico 1.

Os Picos 2 e 3 identificam a espécie de Níquel oxidado (Ni^{2+}) sob duas formas distintas. Num estudo publicado com catalisadores de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Poncelet, Centeno, & Molina, 2005), faz-se referência há existência de Ni^{2+} tetraédrico e Ni^{2+} octaédrico, este último com uma energia de ligação superior.

Nas amostras do grupo A, $\text{Ni}_{\text{T}}^{2+}$ aparece apenas na superfície dos catalisadores **NiAl** e **Ni2YAl** enquanto que $\text{Ni}_{\text{Oc}}^{2+}$ aparece em todos os catalisadores desse grupo. Em **Ni5YAl** aparecem dois valores distintos característicos dessa espécie de Níquel ($\text{Ni}_{\text{Oc}}^{2+}$).

Os picos 4 e 8 são picos satélite do Pico 3, de $\text{Ni}_{\text{Oc}}^{2+}$, com valores de energia $\sim 861 \text{ eV}$ e $\sim 873 \text{ eV}$, respetivamente. Foram reportados por (Poncelet, Centeno, & Molina, 2005), e aparecem em praticamente todos os catalisadores dos dois grupos de amostras, A e B.

O Pico 6, de $\text{Ni } 2p_{1/2}$ (Ni^0), é Níquel metálico e aparece na superfície de todos os catalisadores das amostras do grupo A.

O Pico 7, de $\text{Ni } 2p_{1/2}$ (Ni^{2+}), está presente em praticamente todas as amostras, tanto do grupo A como do grupo B, e representa Níquel na forma de óxido.

Segundo a bibliografia, os picos de $\text{Ni } 2p_{1/2}$ estão separados de $\text{Ni } 2p_{3/2}$ por $17,4 \text{ eV}$ para Ni^0 e por $18,4 \text{ eV}$ para Ni^{2+} (Wagner, 1979). Neste caso, e assumindo a presença de duas espécies de Ni^{2+} , os picos de $\text{Ni } 2p_{1/2}$ (Ni^{2+}) indicados poderão corresponder a qualquer uma das duas. Finalmente, há ainda registo de dois picos, Pico 9 e Pico 10, que poderão ser *picos satélite* de picos principais anteriormente referidos. Nenhuma referência foi encontrada para estes valores.

É importante referir ainda relativamente ao Pico 3, que este revela variações de posição, podendo indicar a possibilidade de existirem diferentes átomos ou concentração de átomos na vizinhança. Comparando com o valor de NiO puro ($854,5 \text{ eV}$), todos os catalisadores das amostras A, principalmente o de maior teor em Y_2O_3 (**Ni5YAl**), registam uma diferença de energia de ligação (eV). Resultados anteriores apresentados para estes catalisadores neste trabalho, e publicados por autores (Sun G. , Hidajat, Hu, & Kawi, 2008), apoiam esta análise. Parece haver na vizinhança do Ni^{2+} um conjunto de átomos a formar um novo composto. Ou seja, haverá uma associação entre o NiO e o suporte Y_2O_3 que dá origem ao intermediário NiYO_3 .

Análises de XPS de catalisadores de Níquel (10%) em Al_2O_3 foram realizadas antes e depois de uma Reação de Reforma Seca de Metano (Vilella, de Miguel, Maina, José-Alonso, Román-Martínez, & Illan-Gomez, 2012). Os resultados publicados pelos autores indicam a presença de Ni^0 e Ni^{2+} antes da reação para os picos 852,3 eV e 854,7 eV, respetivamente, e depois da reação para 852,8 eV e 854,4 eV. A quantidade de metal de Níquel na superfície dos catalisadores das amostras analisadas antes da reação (40%) é inferior à quantidade da mesma espécie na superfície das amostras dos catalisadores depois da reação (53%), mostrando uma disponibilidade superior do metal para a reação. De acordo com o mecanismo da reação, esta diferença pode apresentar uma vantagem ou uma desvantagem, dependendo da função que o metal desempenhe.

Também com catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9% de metal em suporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram publicados valores de energia de ligação do Níquel em amostras frescas, calcinadas e sem Reação OPM, e em amostras depois de serem usadas na Reação. A energia de ligação para o NiO presente em ambas as amostras (de $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$) é de 856,8 eV. Para a amostra calcinada é o único pico observado. Para a amostra usada na Reação outro pico aparece também, 853 eV, sendo atribuído ao Ni metálico (Lu, Xne, Yu, Liu, & Shen, 1998).

C (Carbono)

As análises que foram realizadas ao Carbono nas amostras do grupo A foram usadas para a calibrar as análises dos restantes elementos. A calibração é feita no CasaXPS, calculando o desvio entre a Posição do pico medido (em eV) e o valor da Posição padrão do pico (285 eV), e referenciando consequentemente as medidas das análises dos restantes elementos àquele valor. Apresentar-se-ão apenas os resultados das amostras do grupo B.

Amostras de B (depois da Reação OPM)

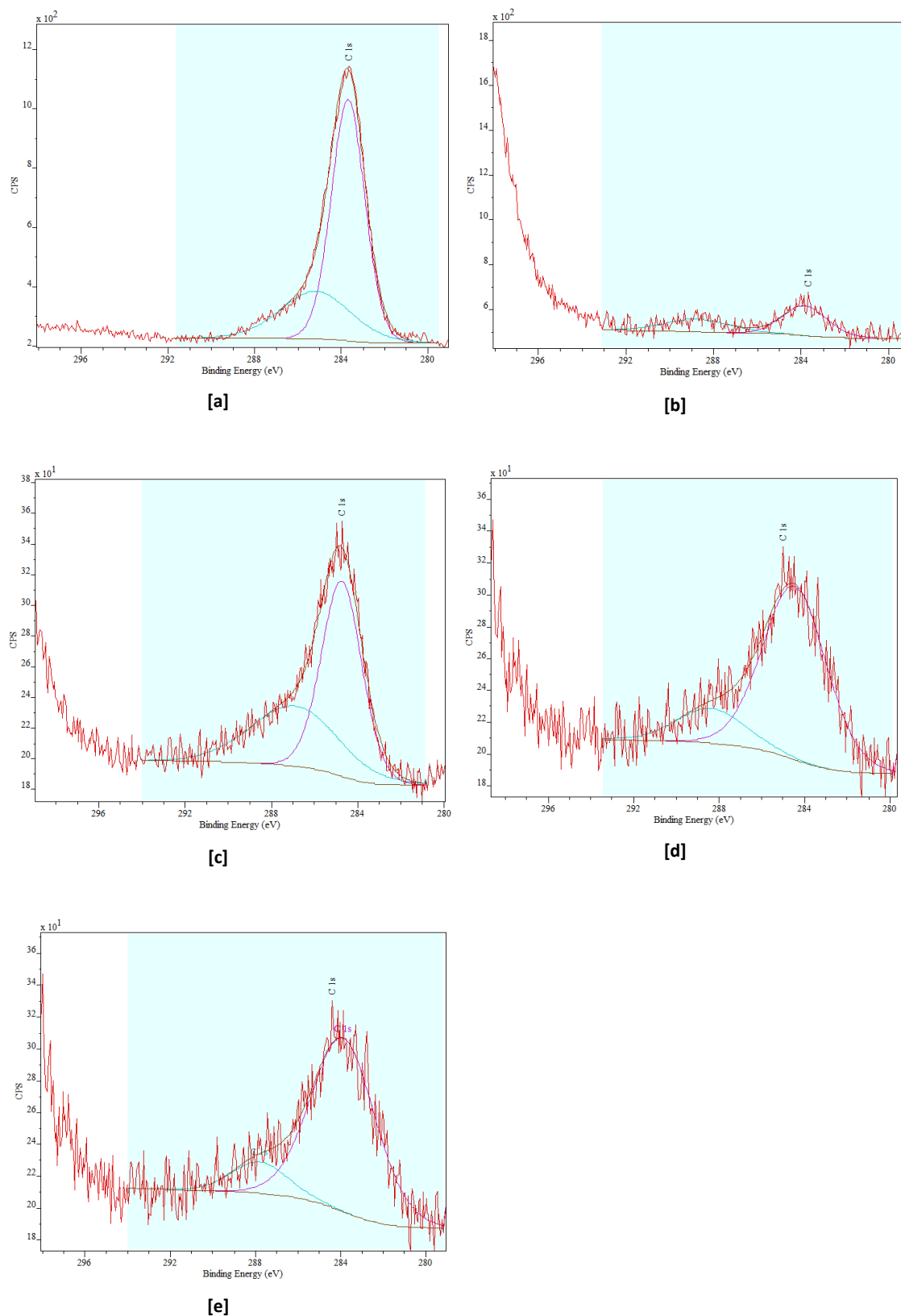


Figura 27 - Resultados de XPS ao elemento de C; 8%Ni/ α -Al₂O₃ ([a]), 8%Ni/Y₂O₃ ([b]), 8%Ni/2%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([c]), 8%Ni/2,5%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([d]) e 8%Ni/5%Y₂O₃. α -Al₂O₃ ([e]), das amostras usadas na Reação de OPM.

Em 1996, Goual et al. Identificaram diferentes espécies de carbono em catalisadores de Ni/Al₂O₃. Carbonatos (288,5 – 289,8 eV), Carbono elementar (284,5 – 285,1 eV) e uma terceira espécie ainda mais fraca (282,5 – 283,4 eV). Recentemente, resultados semelhantes foram publicados para o catalisador de 10%Ni/Al₂O₃ (Vilella, et al., 2012). Filamentos de Carbono são identificados a 282,6 eV, Carbono Grafítico em 284,1 eV e grupos C-O em 288,1 eV.

A Tabela 17 seguinte indica os resultados obtidos para este trabalho, correspondentes aos gráficos da Figura 27.

Tabela 17 - Resultados da análise ao elemento C (Carbono) em cada amostra de catalisador depois da Reação de OPM (B), obtidos por Advantage e tratados depois por CasaXPS.

Energia de Ligação (eV)	Amostras	NiAl	NiY	Ni2Y.Al	Ni2,5Y.Al	Ni5Y.Al
C 1s	B	283,7	283,8	284,7	284,5	283,9
		285,2	288,7	286,9	288,4	287,8

Os resultados obtidos (ver Figura 27, e Tabela 17 que lhe corresponde) foram tratados com a deconvolução de dois picos que permitem identificar o tipo de Carbono presente em cada amostra.

Observa-se em todos os catalisadores a presença de Carbono na forma gráfica para cada um dos catalisadores: **NiAl** (283,7 eV), **NiY** (283,8 eV), **Ni2YAl** (284,7), **Ni2,5YAl** (284,5 eV) e **Ni5YAl** (283,9 eV).

Um segundo pico, embora mais pequeno, aparece com uma energia de ligação ligeiramente superior e, para os catalisadores com maior teor em Ítria, sofre alterações na posição. Para **NiAl** 285,2 eV, para **Ni2YAl** 286,9 eV, para **Ni2,5YAl** 288,4 eV e para **Ni5YAl** 287,8 eV. Para o catalisador de **NiY** é 288,7 eV.

A bibliografia consultada reporta que estes valores de energia de ligação correspondem a grupos de C – O (Vilella, et al., 2012). A diminuição desta forma de Carbono na superfície dos catalisadores parece ser consequência da adição do teor em Ítria nos catalisadores, estando de acordo com os resultados de estabilidade catalítica encontrados ao longo da Reação de OPM.

Esta análise deve ser discutida tendo em atenção que há Carbetos de Silício em todas as amostras, proveniente da mistura feita com o catalisador antes de introduzida no Reator.

Embora este fato possa afetar a análise feita, a quantidade de SiC adicionada foi idêntica em todos os testes, e por isso considera-se que a relação estabelecida se mantém.

Para finalizar este capítulo apresentam-se na Tabela 18 e 19 a percentagem do promotor Ítria sobre o suporte de Alumina e a percentagem de metal Níquel em Alumina e em Ítria.

Tabela 18 - Razão entre a quantidade de Ítria (Y³⁺) e de Alumínio (Al³⁺) na superfície da amostra de cada catalisador.

% Concentração	Y ³⁺ (156 eV)		Al ³⁺ (74 eV)		Y/Al	
	A	B	A	B	A	B
Ni2YAl	28,15	31,29	34,43	21,12	0,818	1,481
Ni2,5YAl	25,94	19,10	19,14	12,60	1,355	1,516
Ni5YAl	19,88	14,03	3,91	19,86	5,084	0,706

Este estudo por XPS permite obter a relação Y/Al e a quantidade de promotor que reveste a superfície do suporte de Alumina, antes e depois da reação. Verifica-se um aumento da disponibilidade de Y³⁺ (Y₂O₃) para os catalisadores de suporte misto com menor teor naquele óxido. O outro pico de Y³⁺ (que possivelmente é de NiYO₃), contrariamente a este, é mais concentrado para os catalisadores com maior adição de Y₂O₃ nos suportes. Também os valores da razão Y/Al deixam aqui a indicação de que a estabilidade dos catalisadores para a reação pode estar verdadeiramente relacionada com a formação e quantidade do composto intermediário NiYO₃ presente nos suportes.

Tabela 19 - Razão construída entre a quantidade de Níquel (Ni⁰) e de Ítria (Y³⁺) obtidas na superfície de cada amostra de catalisador.

% Concentração	Ni ⁰ (851 eV)		Y ³⁺ (157 eV)		Ni/Y	
	A	B	A	B	A	B
NiY	5,28	-	58,53	53,43	0,090	0
Ni2YAl	12,01	-	19,78	28,47	0,607	0
Ni2,5YAl	5,87	-	32,34	33,83	0,179	0
Ni5YAl	6,47	0,68	34,81	49,47	0,186	0,014

A razão de Ni/Y revela a disponibilidade de metal em cada catalisador de acordo com a quantidade em concentração de promotor existente na superfície. O Y^{3+} está presente de duas formas distintas. Avaliou-se a relação de Ni^0 em relação à quantidade de Y^{3+} ($NiYO_3$) presente nos materiais. Para as amostras do grupo A (antes da Reação) o catalisador **Ni2YAl** é o que apresenta valores mais elevados desse rácio, seguido dos catalisadores **Ni2,5YAl** e **Ni5YAl**, e por último, o catalisador **NiY**. No final da reação, a amostra de **Ni5YAl** revela que este foi o mais beneficiado pela adição em Ítria no suporte, pois é o único catalisador que apresenta Níquel disponível à superfície. Parece evidente a importância da presença de NiO nos catalisadores, que se encontra em proporções inversas às do Níquel metálico, sendo determinante para o seu desempenho catalítico relativamente à atividade (interveniente no mecanismo) e à estabilidade (formação de intermediário com o promotor).

Tabela 20 - Razão construída entre a quantidade de Níquel (Ni^0) e de Alumínio (Al^{3+}) obtidas na superfície de cada amostra de catalisador.

% Concentração	Ni^0 (851 eV)		Al^{3+} (74 eV)		Ni/Al	
	A	B	A	B	A	B
NiAl	5,28	-	58,94	52,16	0,0896	-
Ni2YAl	12,01	-	34,43	21,12	0,3488	-
Ni2,5YAl	5,87	-	19,14	12,60	0,3067	-
Ni5YAl	6,47	0,68	3,91	19,86	1,6547	0,0342

Wang revela depois de obtidos os seus testes catalíticos de OPM, apoiado por resultados de DRX e TPR após a calcinação dos catalisadores de Ni, que pode existir cobertura de óxido do promotor sobre o Níquel metálico, criando-se uma *interface* que terá influencia na atividade dos materiais e na seletividade para o CO e o H_2 . Justifica que o oxigénio do promotor será mais ativo que o oxigénio de ativação do NiO (Wang, Wang, Hong, & Li, 2009).

Os resultados obtidos (Tabela 20) estão de acordo com os reportados. Poderá haver uma maior “cobertura” desse composto intermediário sobre o Níquel para os catalisadores com maior teor em promotor. Os resultados de DRX obtidos para estes catalisadores suportam esta conclusão (Santos D. C., 2009).

5. Conclusões

Com o objetivo de compreender o efeito da adição de Y_2O_3 nos catalisadores de $8\%Ni/\alpha-Al_2O_3$ para a produção de Hidrogénio, realizaram-se testes catalíticos (entre *Condição Concentrada* e *Condição Diluída*) de Oxidação Parcial do Metano. Completou-se o estudo com a utilização de um método de caracterização de espectroscopia, XPS.

Na *Condição Concentrada* verificou-se uma superioridade na conversão do CH_4 e na Seletividade para os produtos, H_2 e CO , do catalisador misto com maior teor em promotor, Ni5YAl ($8\%Ni/5\%Y_2O_3.\alpha-Al_2O_3$). Confirmou-se que os catalisadores promovidos com maior teor em Ítria, que já se sabia possuírem maior área específica, apresentam também uma maior atividade catalítica.

Na *Condição Diluída* compararam-se resultados de velocidade de reacção e atividade catalítica (TOF) para todos os catalisadores numa primeira etapa (assume-se ausência de deposição de *coque*). Verificou-se uma superioridade na velocidade da reacção para os catalisadores Ni2,5YAl e Ni5YAl entre $530\text{ }^{\circ}C$ e $770\text{ }^{\circ}C$, demonstrando ambos, um bom desempenho para a OPM a estas temperaturas. A $800\text{ }^{\circ}C$, NiY apresenta o valor mais elevado, seguindo-se o NiAl, o Ni2,5YAl e o Ni5YAl, com velocidades de reacção bastante semelhantes. O catalisador Ni2YAl apresenta o valor mais baixo.

Os resultados sugerem que poderão ter ocorrido limitações difusionais externas para os catalisadores Ni2,5YAl e Ni5YAl.

O cálculo do parâmetro TOF (*turnover frequency*), como medida de atividade por quantidade de centros ativos, permitiu sugerir que a adição de Y_2O_3 poderá provocar um efeito negativo na atividade destes catalisadores. Ou seja, os catalisadores de suporte misto com maior teor em Y_2O_3 e maior dispersão de Níquel (principalmente Ni5YAl) sofrem uma diminuição de atividade por sinterização.

Na etapa posterior, de reacção de OPM a $800\text{ }^{\circ}C$, avaliando-se o desempenho dos catalisadores durante um período de 2 horas, confirmou-se a importância da adição de Y_2O_3 . O catalisador Ni5YAl apresentou melhores resultados de conversão em CH_4 durante o período de registo em relação aos outros catalisadores, mostrando estabilidade catalítica e, provavelmente, impedindo a deposição de *coque* à superfície.

Os resultados das análises elementares de XPS aos átomos de Níquel, Alumínio, Oxigénio e Ítrio confirmaram que a razão de Níquel por Y_2O_3 e a cobertura deste óxido sobre $\alpha-Al_2O_3$ estão de

acordo com o aumento do teor de promotor nos catalisadores. Esta análise de caracterização confirma a sugestão de que há formação de um composto intermediário entre o metal e o promotor no suporte, NiYO_3 . Beneficiando de melhor estabilidade e maior atividade catalítica, conclui-se que o catalisador com maior adição em Y_2O_3 , $8\%\text{Ni}/5\%\text{Y}_2\text{O}_3.\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, é o mais adequado para a produção de H_2 por Oxidação Parcial do Metano.

6. Sugestões

Na tentativa de completar este trabalho seria interessante melhorar e acrescentar alguns outros métodos de caracterização e análise.

Análises de DRIFTS *in situ* seriam úteis na determinação e identificação de compostos intermediários formados à superfície dos catalisadores durante a reação.

Para confirmar e caracterizar o *coque* depositado sobre a superfície dos catalisadores seria interessante determinar a dispersão metálica do Níquel no final da reação. Análises de TPO e Raman aos catalisadores após a Reação de OPM seriam úteis para identificar e caracterizar os compostos de Carbono formados.

Por fim, TGA seria útil para quantificar a quantidade de *coque* depositada.

7. Bibliografia

- Aasberg-Peterson, K., Bak Hansen, J., Christensen, T., Dybkjaer, I., Christensen, P. S., Nielsen, C. S., et al. (2001). Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis A: General* 221 , 379-387.
- Abbas, H. F., & Daud, W. W. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 , 1160-1190.
- Agilent Technologies, Inc. (2001). *Agilent 3000 Micro Gas Chromatograph*. Wilmington: USA.
- Ahmed, S., & Krumpelt, M. (2001). Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 , 291-301.
- Ahmed, S., Aitani, A., Rahman, F., Al-Dawood, A., & Al-Muhaish, F. (2009). Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. *Applied Catalysis A: General* , 1-24.
- Almeida, A. T., & Moura, P. S. (s.d.). Hidrogénio e Células de Combustível. *Gazeta de Física* .
- Amin, A. M., Croiset, E., & Epling, W. (2011). Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 , 2904-2935.
- Armor, J. N. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General* 176 , 159-176.
- Asencios, Y. J., & Assaf, E. M. (2013). Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-Mg-ZrO₂ catalyst: Effect on nickel content. *Fuel Processing Technology* 106 , 247-252.
- Asencios, Y. J., Nascente, P. A., & Assaf, E. M. (2012). Partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalysts. *Fuel* 97 , 630-637.
- Asencios, Y. J., Rodella, C. B., & Assaf, E. M. (2013). Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y₂O₃-ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 , 1-12.
- Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Teraoka, Y., & Eguchi, K. (2003). Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 241 , 261-269.
- Barbelli, M. L., Pompeo, F., Santori, G. F., & Nichio, N. N. (2013). Pt catalyst supported on alpha-Al₂O₃ modified with CeO₂ and ZrO₂ for aqueous-phase-reforming of glycerol. *Catalysis Today* 213 , 58-64.
- Barroso-Quiroga, M. M., & Castro-Luna, A. E. (2010). Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 , 6052-6056.
- Bengaard, H., Norskov, J., Sehested, J., Clausen, B., Nielsen, L., Molenbroek, A., et al. (2002). Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *Journal of Catalysis* 209 , 365-384.

- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. (2011). Resolving surface chemical state in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* , 2717-2730.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W., Gerson, A., & Smart, R. S. (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hidroxide systems. *Surface and Interface Analysis* , 324-332.
- Bradford, M. C., & Vannice, M. A. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysts A: General* , 73-96.
- Bradford, M. C., & Vannice, M. A. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. Reaction Kinetics. *Applied Catalysis A: General* , 97-122.
- Cesar, D. V., Baldanza, M. A., Henriques, C. A., Pompeo, F., Santori, G., Múnera, J., et al. (2013). Stability of Ni ad Rh-Ni catalysts derived from hidrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 , 5616-5626.
- Chen, J., Zhao, G., Cao, D., Li, H., & Zhou, S. (2009). First principles calculations of electronic structure and absorption spectra of YAlO₃ crystals with F center. *Computacional Materials Science* 46 , 225-228.
- Chin, Y.-H., Buda, C., Neurock, M., & Iglesia, E. (2011). Reactivity fo Chemisorbed Oxygen atoms and their catalytic consequences during CH₄-O₂ Catalysis on supported Pt clusters. *Journal of the American Chemical Society* , 15958-15978.
- Choudhary, V., Rajput, A., & Mamman, A. (1998). NiO-Alkaline Earth Oxide Catalysts for Oxidative Methane-to-Syngas. Conversion: Influence of Alkaline Earth on the Surface Properties and Temperature-Programmed Reduction. Reaction by H₂ and Methane. *Journal of Catalysis* 178 , 576-585.
- Choudhary, V., Rajput, A., Prabhakar, B., & Mamman, A. (1998). Partial oxidation of methane to CO and H₂ over nickel and/or cobalt containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ catalysts. *Fuel* 77 , 1803-1807.
- Choudhary, V., Rane, V., & Rajput, A. (1993). Seletive oxidation of methane to CO and H₂ over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts. *Catalysis Letters* 22 , 289-297.
- Corbo, P., & Migliardini, F. (2007). Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *Internation Journal of Hydrogen Energy* 32 , 55-56.
- Corbo, P., & Migliardini, F. (2007). Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* , 55-66.
- Dajiang, M., Yaoqiang, C., Jumbo, Z., Zhenling, W., Di, M., & Maochu, G. (2007). Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃. *Journal of Rare Earths* 25 , 311-315.
- Dias, J. A., & Assaf, J. M. (2004). Autothermal reforming of methane over Ni/gama-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. *Journal of Power Sources* 130 , 106-110.

- Enger, B. C., Lodeng, R., & Holmen, A. (2008). A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 346 , 1-27.
- Enger, B. C., Lodeng, R., & Holmen, A. (2009). Evaluation of reactor and catalyst performance in methane partial oxidation over modified nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General* 364 , 15-26.
- Enger, B. C., Lodeng, R., Walmsley, J., & Holmen, A. (2010). Inactive Aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts. *Applied Catalysis A: General* 383 , 119-127.
- Ferreira, O. L. (2010). *Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al*. São Carlos.
- Figueiredo, J. L., & Ribeiro, F. R. (2007). *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Freni, S., Calogero, G., & Cavallaro, S. (2000). Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources* 87 , 28-38.
- Gandhi, A. S., & Levi, C. G. (2005). Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related Al₂O₃-Y₂O₃ compositions. In U. o. Materials Department. Santa Barbara, California: Material Research Society.
- Hagen, J. (2006). Industrial Catalysis: A Practical Approach. In W.-V. V. Co..
- Heinzel, A., Vogel, B., & Hubner, P. (2002). Reforming of natural gas - hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems. *Journal of Power Sources* 105 , 202-207.
- Heitnes, K., Lindberg, S., Rokstad, O., & Holmen, A. (1995). Catalytic Partial Oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Today* 24 , 211-216.
- Helveg, S., Sehested, J., & Rostrup-Nielsen, J. (2011). Whisker carbon in perspective. *Catalysis Today* 178 , 42-46.
- Hoang, D., & Chan, S. (2004). Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cells applications. *Applied Catalysis A: General* 268 , 207-216.
- Holladay, J., Hu, J., King, D., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139 , 244-260.
- Hong, X., & Wang, Y. (2009). Partial oxidation of methane to syngas catalyzed by a nickel nanowire catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 , 98-103.
- Hu, J., Yu, C., Bi, Y., Wei, L., Chen, J., & Chen, X. (2014). Preparation and characterization of Ni/CeO₂-SiO₂-catalysts and their performance in catalytic partial oxidation of methane to syngas. *Chinese Journal of Catalysis* 35 , pp. 8-20.
- Huang, T.-J. *Carbon Dioxide Methanation over Yttria-doped Ceria/gama-Alumina supported Nickel Catalyst*. Taiwan: Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu.

- Jin, R., Chen, Y., Li, W., Cui, W., Ji, Y., Yu, C., et al. (2000). Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 201 , 71-80.
- Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* , 553-563.
- Lakshmanan, A. (2012). The Role of Sintering in the Synthesis of Luminescence Phosphors. In A. Lakshmanan, *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques* (pp. 323-357). Thandalam, Chennai: InTech.
- Larimi, A., & Alavi, S. (2012). Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. *Fuel* 102 , 366-371.
- Larrondo, S., Kodjaian, A., Fábregas, I., Zimicz, M., Lamas, D., de Reça, B. W., et al. (2008). Methane partial oxidation using Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_s catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 , 3607-3613.
- Lattes, A. (Setembro-Outubro de 2013). Celebrating Paul Sabatier. *CHEMISTRY Internacional* , pp. 7-10.
- Lee, S. H., Applegate, D. V., Ahmed, S., Calderone, S. G., & Harvey, T. L. (2005). Hydrogen from natural gas: part I-autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 , 829-842.
- Li, C., & Chen, Y.-W. (1995). Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica* , 457-465.
- Li, C., & Chen, Y.-W. (1995). Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta* 256 , 457-465.
- Li, G., Hu, L., & Hill, J. M. (2006). Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. *Applied Catalysis A: General* 301 , 16-24.
- Lisboa, J. d., Maia, M. P., Moreira, A. P., & Passos, F. B. (2007). Effect of support on autothermal reforming of methane on nickel catalysts. In F. Noronha, M. Schmal, & E. Sousa-Aguiar, *Natural Gas Conversion VIII* (pp. 165-170). Natal, Brazil: Elsevier.
- Liu, H., & He, D. (2011). Properties of Ni/Y₂O₃ and its catalytic performance in methane conversion to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 , 14447-14454.
- Liu, H., Wu, H., & He, D. (2014). Methane Conversion to syngas over Ni/Y₂O₃ catalysts - Effects os calcination temperatures of Y₂O₃ on physicochemical properties and catalytic performance. *Fuel Processing Technology* , 81-86.
- Liu, Z.-W., Jun, K.-W., Sog, H.-S., & Park, S.-E. (2002). Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures. *Journal of Power Sources* 111 , 283-287.

- Lobo, L., Figueiredo, J., & Bernardo, C. (2011). Carbon formation and gasification on metals. Bulk diffusion mechanism: A reassessment. *Catalysis Today* 178 , 110-116.
- Lopes, F. W. (2011). *Estudo dos Óxidos A2B2O7 e ABO3 à base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Université du Sud - Toulon/Var.
- López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., Rivas, B., & Gutiérrez-Ortiz, J. (2012). Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl2O4 catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 437-438 , 53-62.
- Lorenz, M., & Schulze, M. (2000). Reduction of oxidized nickel surfaces. *Surface Science* , 234-239.
- Lu, Y., Xue, J., Yu, C., Liu, Y., & Shen, S. (1998). Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General* 177 , 121-128.
- Lu, Y., Xue, J., Yu, C., Liu, Y., & Shen, S. (1998). Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 174 , 121-128.
- McPhail, S. J., Leto, L., & Boigues-Muñoz, C. (2013). International Status of SOFC deployment 2012-2013. *The yellow pages of SOFC technology* .
- Mehta, V., & Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources* 114 , 32-53.
- Miao, Q., Xiong, G., Sheng, S., Cui, W., Xu, L., & Guo, X. (1997). Partial Oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General* 154 , 17-27.
- Miguel, S., Vilella, I., Maina, S., San José-Alonso, D., Román-Martínez, M., & Illán-Gómez, M. (2012). Influence of Pt addition to Ni catalysts on the catalytic performance for long term dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* 435 , 10-18.
- Molina, R., & Poncelet, G. (1998). alpha-Alumina-Supported Nickel Catalysts prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study. *Journal of Catalysis* 173 , 257-267.
- Montoya, J. A., Romero-Pascual, E., Gimon, C., Angel, P. D., & Monzón, A. (2000). Methane reforming with CO2 over Ni/ZrO2-CeO2 catalysts prepared by sol-gel. *Catalysis Today* , 71-85.
- (1995). In J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, & K. D. Bomben, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 370 Enzo, Chigasaki 253-8522 Japan: Physical Electronics USA Inc.
- Navalho, J. E., Mendes, M. A., Pereira, J. M., & Pereira, J. C. (2011). Análise em regime estacionário da oxidação parcial catalítica do metano em ródio. *CIBIM 10, Oporto*. Lisboa: LASEF, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

Nishimoto, H.-a., Nakagawa, K., Ikenaga, N.-o., & Suzuki, T. (2002). Partial oxidation of methane to synthesis gas over Ru-loaded Y2O3 catalyst. *Catalysis Letters Vol. 82* , 1611-167.

Ouaguenouni, M. H.-S., Benadda, A., Kiennemann, A., & Barama, A. (2009). Preparation and catalytic activity of nickel-manganese oxide catalysts in the reaction of partial oxidation of methane. *C. R. Chimie 12* , 740-747.

Ozdemir, H., Oksuzomer, M. A., & Gurkaynak, M. A. (2010). Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H2/CO ratio and carbon deposition. *International Journal of Hydrogen Energy 35* , 12147-12160.

Ozdemir, H., Oksuzomer, M. F., & Gurkaynak, M. A. (2014). Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl2O4 catalysts structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. *Fuel* , 63-70.

Pari, G., Mookerjee, A., & Bhattacharya, A. (2004). Study of alpha-Al2O3 and the role of Y in YAlO3 and Y3Al5O12 by first principles electronic structure calculations. *Physica B 353* , 192-200.

Passos, F. B., Oliveira, E. R., Mattos, L. V., & Noronha, F. B. (2006). Effect of the support on the mechanism of partial oxidation of methane on platinum catalysts. *Catalysis Letters Vol. 110* .

Peña, M., Gómez, J., & Fierro, J. (1996). New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General 144* , 7-57.

Pompeo, F., Gazzoli, D., & Nichio, N. N. (2009). Characterization of alpha-Al2O3 supports modified with CeO2 and ZrO2. *Materials Letters 63* , 477-479.

Pompeo, F., Nichio, N. N., Ferretti, O. A., & Resasco, D. (2005). Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. *Hydrogen Energy* , 1399-1405.

Pompeo, F., Nichio, N. N., Souza, M. M., Cesar, D. V., Ferreti, O. A., & Schmal, M. (2007). Study of Ni and Pt catalysts supported on alpha-Al2O3 and ZrO2 applied in methane reforming with CO2. *Applied Catalysis A: General 316* , 175-183.

Pompeu, F., Gazzoli, D., & Nichio, N. N. (2009). Stability improvements of Ni/a-Al2O3 catalysts to obtain hydrogen from methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* , 2260-2268.

Poncelet, G., Centeno, M., & Molina, R. (2005). Characterization of reduced alpha-alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements. *Applied Catalysis A: General 288* , 232-242.

Puralox-Catalog. (s.d.). Obtido de sasoltechdata:
http://www.sasoltechdata.com/tds/PURALOX_CATALOG.pdf

Requies, J., Barrio, V., Cambra, J., Guemez, M., Arias, P., Parola, V. L., et al. (2008). Effect of redox additives over Ni/Al2O3 catalysts on syngas production via methane catalytic partial oxidation. *Fuel* , 3223-3231.

- Requies, J., Cabrero, M., Barrio, V., Cambra, J., Guemez, M., Arias, P., et al. (2006). Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. *Catalysis Today* 116 , 304-312.
- Requies, J., Cabrero, M., Barrio, V., Guemez, M., Cambra, J., Arias, P., et al. (2005). Partial Oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 289 , 214-223.
- Richardson, J. T., & Twigg, M. V. (1998). Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃. Association of Al³⁺ ions with NiO. *Applied Catalysis A: General* 167 , 57-64.
- Richardson, J. T., Scates, R., & Twigg, M. V. (2003). X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 246 , 137-150.
- Richardson, J., Scates, R., & Twigg, M. (2004). X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/ α -Al₂O₃ steam reforming catalysts. *Applied Catalysis A: General* 267 , 35-46.
- Richardson, J., Turk, B., Lei, M., & Forster, K. (1992). Effects of promoter oxides on the reduction of nickel oxide. *Applied Catalysis A: General* 83 , 87-101.
- Rodrigues, L. M., Silva, R. B., Rocha, M. G., Bargiela, P., Noronha, F. B., & Brandão, S. T. (2012). Partial Oxidation of methane on Ni and Pd catalysts: Influence of active phase and CeO₂ modification. *Catalysis Today* , 137-143.
- Rogatis, L. D., Montini, T., Cognigni, A., Olivi, L., & Fornasiero, P. (2009). Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts. *Catalysis Today* 145 , 176-185.
- Ruckenstein, E., & Hu, Y. H. (1995). Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General* , 149-161.
- Ruckenstein, E., & Hu, Y. H. (1999). Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. *Applied Catalysis A: General* , 85-92.
- Ruckenstein, E., & Hu, Y. H. (1997). The effect of precursor and preparation conditions of MgO on the CO₂ reforming of CH₄ over NiO/MgO catalysts. *Applied Catalysts A: General* , 185-205.
- Ruiz, J. A., Passos, F. B., Bueno, J. M., Souza-Aguiar, E. F., Mattos, L. V., & Noronha, F. B. (2008). Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General* 334 , 259-267.
- Santos, D. C. (2009). *Efeito da adição de Y₂O₃ e CeO₂ ao catalisador Ni/ α -Al₂O₃ na Reação de Reforma Autotérmica do Metano*. Niterói - Rio de Janeiro, Brasil: Universidade Federal Fluminense.
- Santos, D. d., & Passos, F. B. (2009). *Efeito da adição de Y₂O₃ e CeO₂ ao Catalisador de Al₂O₃ na Reação de Reforma Autotérmica do Metano*. Niterói: Universidade Federal Fluminense.
- Schmal, M. (2011). *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia.
- Schmidt, L., & Bharadwaj, S. (1995). Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology* 42 , 109-127.

- Silva, A., Barandas, A., Costa, L., Borges, L., Mattos, L., & Noronha, F. (2007). Partial oxidation of ethanol on Ru/Y₂O₃ and Pd/Y₂O₃ catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today* 129 , 297-304.
- Silva, J. B., Rodrigues, J. A., & Nono, M. d. (2008). *Caraterização de Materiais Catalíticos*. Instituto Nacional de Pesquisa, Ministério da Ciência e Tecnologia. São José dos Campos: INPE.
- Souza, A. C., & Silveira, J. L. (2004). Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para produção de hidrogénio. *COBENGE2004*. Brasília.
- Sun, G. B., Hidajat, K., Hu, X. S., & Kawi, S. (2008). A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y₂O₃ support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y₂O₃ catalysts. *Applied Catalysts B: Environmental* 81 , 303-312.
- Sun, G., Hidajat, K., Hu, X., & Kawi, S. (2008). A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y₂O₃ support of oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* , 303-312.
- Sun, J., Luo, D., Xiao, P., Jigang, L., & Yu, S. (2008). High yield hydrogen production from low CO selectivity ethanol steam reforming over modified Ni/Y₂O₃ catalysts at low temperature for fuel cell application. *Journal of Power Sources* 184 , 385-391.
- Sun, J., Qiu, X.-P., Wu, F., & Zhu, W.-T. (2005). H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 , 437-445.
- Surface Science Western. (2013). *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages*. Obtido de www.xpsfitting.com
- Surface Science Western. (2013). *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages*. Obtido de www.xpsfitting.com/search/label/Aluminum
- Tabela Periódica Completa. (2014). Obtido de [tabelaperiodicacompleta.com](http://www.tabelaperiodicacompleta.com): <http://www.tabelaperiodicacompleta.com/elemento-quimico/niquel>
- Therdthianwong, S., Therdthianwong, A., Siangchin, C., & Yongprapat, S. (2008). Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* , 991-999.
- Thermo Fisher Scientific. (2003). XPS and Auger Handbook. Birches Industrial Estate, UK.
- Torniainen, P., Chu, X., & Schmidt, L. (1994). Comparison of Monolith-Supported Metals for the Direct Oxidation of Methane o Syngas. *Journal of Catalysis* 146 , 1-10.
- Tsang, S., Claridge, J., & Green, M. (1995). Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today* 23 , 3-15.
- U.S. Department of Energy, Energy Efficiency & Renewable Energy. (Dezembro de 2011). *Hydrogen & Fuel Cells*. Obtido de Interagency Action Plan: www.hydrogen.gov

U.S. Energy Information Administration (EIA). (Julho de 2013). *U.S. Energy Information Administration*. Obtido de International Energy Outlook 2013: www.eia.gov/ieo/

Valant, A. L., Bion, N., Can, F., Duprez, D., & Epron, F. (2010). Preparation and characterization of bimetallic Rh-Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ for hydrogen production by raw bioethanol steam reforming: influence of the addition of nickel on the catalyst performances and stability. *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 72-81.

Vilella, I., de Miguel, S., Maina, S., José-Alonso, D., Román-Martínez, M., & Illán-Gómez, M. (2012). Influence of Pt addition to Ni catalysts on the catalytic performance for long term dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 10-18.

Wagner, C. D. (1979). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer.

Wang, Y., Hong, X., Li, B., Wang, W., & Wang, D. (2008). Yttria promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 344-350.

Wang, Y., Wang, W., Hong, X., & Li, B. (2009). Zirconia promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Communications* 10, 940-944.

Wang, Y., Wang, W., Hong, X., Li, Y., & Zhang, Z. (2009). Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2252-2259.

Wang, Z. (2010). Sabatier-Senderens Reduction. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents* (pp. 2454-2457). John Wiley & Sons, Inc.

Watwe, R., Bengaard, H., Rostrup-Nielsen, J., Dumesic, J., & Norskov, J. (2000). Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni(111). *Journal of Catalysis* 189, 16-30.

Wei, J., & Iglesia, E. (2004). Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis* 225, 116-127.

Zhang, Y., Li, Z., Wen, X., & Li, Y. (2006). Partial Oxidation of Methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts. *Chemical Engineering Journal* 121, 115-123.

8. Anexos

Anexo 1 - Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram caracterizados por Danielle Santos no seu trabalho de Doutoramento "Efeito da adição de Y_2O_3 e CeO_2 ao catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$ na Reação de Reforma Autotérmica do Metano". Seguem neste anexo os resultados por si obtidos de FRX, B.E.T., Quimissorção de H_2 , COS e Taxa de reação de desidrogenação e hidrogenólise do ciclohexano.

Tabela 21 - Resultados de Fluorescência de Raios-X.

Catalisadores	%(m/m) Ni	%(m/m) NiO	%(m/m) Y_2O_3	%(m/m) Al_2O_3
8%Ni/ $\alpha-Al_2O_3$	8,4	12,9	-	87,1
8%Ni/ Y_2O_3	7,5	11,6	88,3	-
8%Ni/2% Y_2O_3 . $\alpha-Al_2O_3$	7,4	11,5	2,0	86,7
8%Ni/2,5% Y_2O_3 . $\alpha-Al_2O_3$	7,6	11,7	2,4	85,9
8%Ni/5% Y_2O_3 . $\alpha-Al_2O_3$	7,3	11,4	5,0	83,6

Tabela 22 - Resultados de Área específica com o Método B.E.T.

Catalisador	Área B.E.T. (g/m^2)
8%Ni/ $\alpha-Al_2O_3$	3,7
8%Ni/ Y_2O_3	18,6
8%Ni/2% Y_2O_3 . $\alpha-Al_2O_3$	5,8
8%Ni/2,5% Y_2O_3 . $\alpha-Al_2O_3$	6,4
8%Ni/5% Y_2O_3 . $\alpha-Al_2O_3$	8,2

Tabela 23 - Resultados de adsorção irreversível de H₂ pela análise de Quimissorção de H₂.

Catalisador	Quimissorção de H ₂	
	($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Dispersão (%)
	Irreversível	
8%Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,8	0,4
8%Ni/Y ₂ O ₃	21,0	2,5
8%Ni/2%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,3	1,0
8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	12,8	1,5
8%Ni/5%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	18,1	2,1

Tabela 24 - Resultados dos testes de Capacidade de Armazenamento de Oxigénio.

Catalisador	Consumo O ₂ (mmol/g _{cat})	Consumo O ₂ (mmol/g _{Y2O3})
8%Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,0	-
8%Ni/Y ₂ O ₃	0,5	0,6
8%Ni/2%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,2	8,7
8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,2	7,7
8%Ni/5%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,3	6,4

Tabela 25 - Resultados de velocidade das reações de Desidrogenação e Hidrogenólise do Ciclohexano.

Catalisador	Velocidade de Desidrogenação	Velocidade de Hidrogenólise
	($\times 10^{-3} \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	($\times 10^{-3} \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
8%Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,1	0
8%Ni/Y ₂ O ₃	2,0	0
8%Ni/2%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,0	0
8%Ni/2,5%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,2	0
8%Ni/5%Y ₂ O ₃ . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,5	3,3

Anexo 2 - Cálculo de Conversão e Seletividade

Os resultados de Conversão de Metano e Seletividade para o Hidrogénio e Monóxido de Carbono foram obtidos com base nos seguintes cálculos e balanços.

CONVERSÃO CH₄

Pelo Princípio da Conservação da Matéria,

$$\begin{aligned}F_{CH_4,entra} &= F_{CH_4,sai} + F_{CO,sai} + F_{CO_2,sai} \\F_{entra} \cdot y_{CH_4,entra} &= F_{sai} \cdot (y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2}) \\ \frac{F_{sai}}{F_{entra}} &= \frac{y_{CH_4,entra}}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2}}\end{aligned}\quad (1)$$

A expressão que define a Conversão do Metano é conhecida por:

$$X_{CH_4} = \frac{(F_{CH_4,entra} - F_{CH_4,sai})}{F_{CH_4,entra}} = \frac{F_{entra} \cdot y_{CH_4,entra} - F_{sai} \cdot y_{CH_4}}{F_{entra} \cdot y_{CH_4,entra}}$$

Considerando e introduzindo (1),

$$\begin{aligned}X_{CH_4}(\%) &= 1 - \frac{F_{sai}}{F_{entra}} \cdot \frac{y_{CH_4}}{y_{CH_4,entra}} \\ X_{CH_4}(\%) &= 1 - \frac{y_{CH_4}}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2}}\end{aligned}\quad (2)$$

X_{CH_4} : Conversão do Metano

F_{entra} : caudal molar total de entrada

F_{sai} : caudal molar total de saída

y_{CH_4} : fração molar gasosa de saída do Metano

y_{CO} : fração molar gasosa de saída do Monóxido de Carbono

y_{CO_2} : fração molar gasosa de saída do Dióxido de Carbono

SELETIVIDADE H₂

Consideram-se válidas as mesmas condições que se definiram para o cálculo da Conversão.

As expressões de Rendimento ou Seletividade para os gases produto da Reação são dados por:

$$S_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}}{F_{CO}+F_{CO2}} = \frac{y_{CO}}{y_{CO}+y_{CO2}} \quad (3)$$

$$S_{CO2}(\%) = \frac{F_{CO2}}{F_{CO}+F_{CO2}} = \frac{y_{CO2}}{y_{CO}+y_{CO2}} \quad (4)$$

$$S_{H2}(\%) = \frac{F_{H2}}{F_{H2}+F_{H2O}} \quad (5)$$

Cálculo ao caudal molar da água, F_{H2O} , que é desconhecido:

$$W_{entrada} = W_{saída} + W_{H2O} \quad (6)$$

Pelo Balanço de massa ao carbono, como anteriormente:

$$W_{entrada} \cdot x_{CH4,entrada} = W_{saída} (x_{CH4} + x_{CO} + x_{CO2})$$

$$W_{saída} = \frac{W_{entrada} \cdot x_{CH4,entrada}}{x_{CH4} + x_{CO} + x_{CO2}} = \frac{F_{CH4,entrada} \cdot y_{CH4,entrada} \cdot 16}{(x_{CH4} + x_{CO} + x_{CO2})} \quad (7)$$

Por (6),

$$W_{H2O} = W_{entrada} - W_{saída}$$

Introduz-se (7),

$$W_{H2O} = W_{entrada} \left(1 - \frac{x_{CH4,entrada}}{x_{CH4} + x_{CO} + x_{CO2}} \right)$$

$$F_{H2O} = \frac{W_{entrada}}{18} \left(1 - \frac{x_{CH4,entrada}}{x_{CH4} + x_{CO} + x_{CO2}} \right)$$

Voltando a (5),

$$\% S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2} + \frac{w_{entrada}}{18} \left(1 - \frac{x_{CH_4, entrada}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2}}\right)}$$

$$S_{H_2}(\%) = \frac{\frac{w_{saída} \cdot x_{H_2}}{2}}{\frac{w_{entrada}}{18} \left(1 - \frac{x_{CH_4, entrada}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2}}\right) + \frac{w_{saída} \cdot x_{H_2}}{2}} \quad (8)$$

$\% S_{CO}$: Seletividade para o gás Monóxido de Carbono

$\% S_{CO_2}$: Seletividade para o gás Dióxido de Carbono

$\% S_{H_2}$: Seletividade para o gás Hidrogénio

$w_{saída}$: caudal mássico total de saída

$w_{entrada}$: caudal mássico total de entrada

x_{CH_4} : fração mássica gasosa de saída do Metano

x_{CO} : fração mássica gasosa de saída do Monóxido de Carbono

x_{CO_2} : fração mássica gasosa de saída do Dióxido de Carbono

x_{H_2} : fração mássica gasosa de saída do Metano

Anexo 3 – Calibração do microGC

O funcionamento do cromatógrafo deve ser adequado às condições necessárias a uma dada operação. De modo a obter-se uma boa reprodutibilidade dos resultados para a Reação de Oxidação Parcial do Metano, definiram-se um Método de Análise (Tabela 28) e uma relação entre a quantidade de gás fornecida (controlador/indicador de caudal) e a quantidade de gás medida pelo cromatógrafo.

MÉTODO DE ANÁLISE

Tabela 26 – Método de Análise do microGC, criado com a melhor reunião de parâmetros, que permitiu a identificação e quantificação de dos gases durante as reações.

Parâmetros	Canais	
	MolSieve 5A	PlotU
$T_{\text{entrada}} (^{\circ}\text{C})$	120	120
$T_{\text{injetor}} (^{\circ}\text{C})$	100	100
$T_{\text{coluna}} (^{\circ}\text{C})$	50	120
$t_{\text{bomba}} (\text{s})$	10	10
$t_{\text{injeção}} (\text{ms})$	0	0
$t_{\text{corrida}} (\text{s})$	180	180
$t_{\text{pós-corrida}} (\text{s})$	120	120
$t_{\text{pressão equil.}} (\text{s})$	20	20
$P_{\text{coluna}} (\text{psi})$	35	20
$P_{\text{coluna pós-corrida}} (\text{psi})$	40	20
$t_{\text{backflush}} (\text{s})$	6	6

CALIBRAÇÃO DOS GASES

Para cada gás fez-se corresponder um valor de percentagem molar (caudal) a um valor de área, obtida por registo no cromatograma, que equivale à concentração do gás que é injetado na coluna.

CH₄, METANO

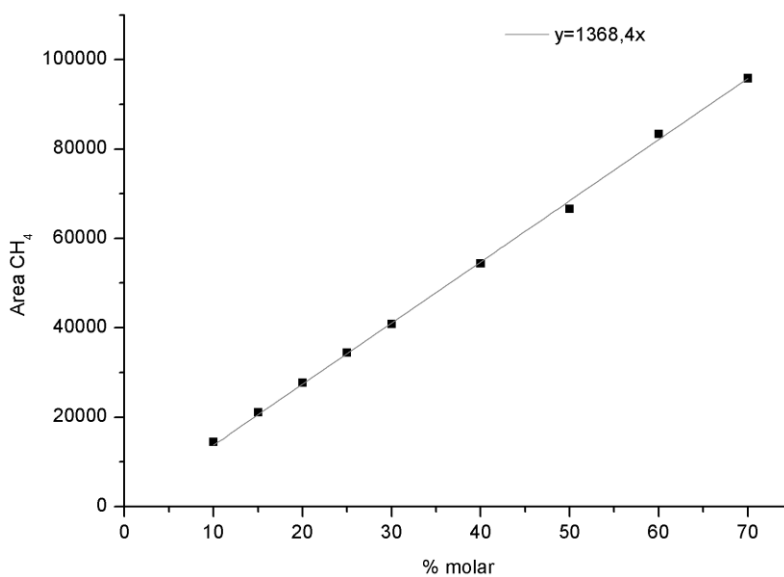


Gráfico 1 - Reta de Calibração do cromatógrafo para o gás Metano. Cada valor de Área corresponde a uma determinada percentagem molar de gás.

O₂, OXIGÉNIO

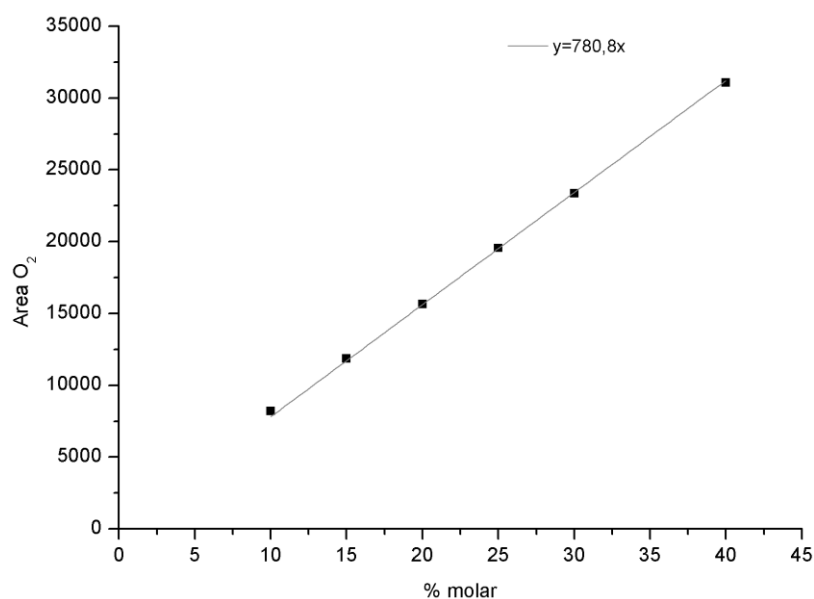


Gráfico 2 - Calibração do cromatógrafo para o gás Oxigénio. Cada valor de Área corresponde a uma determinada percentagem molar de gás.

CO, MONÓXIDO DE CARBONO

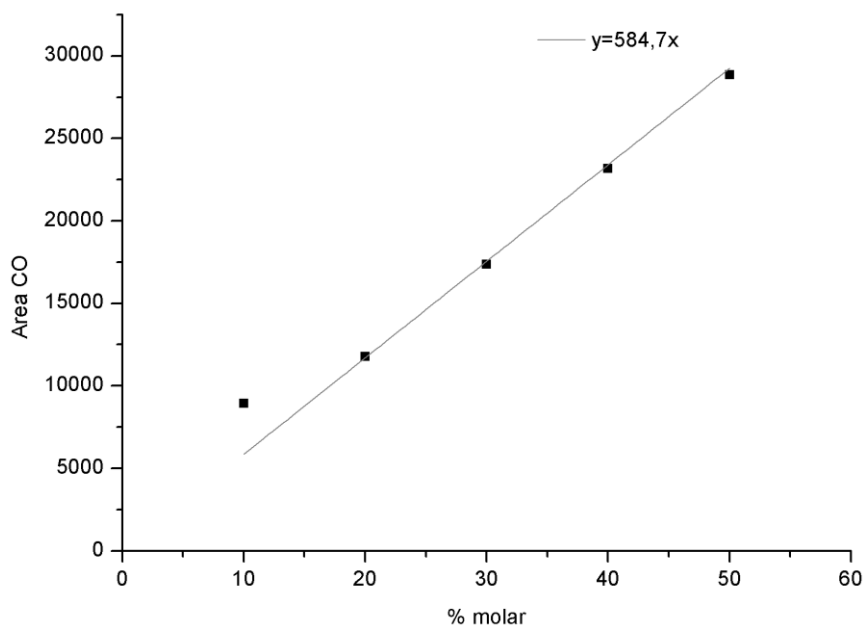


Gráfico 3 - Calibração do cromatógrafo para o gás Monóxido de Carbono. Cada valor de Área corresponde a uma determinada percentagem molar de gás.

H₂, HIDROGÉNIO

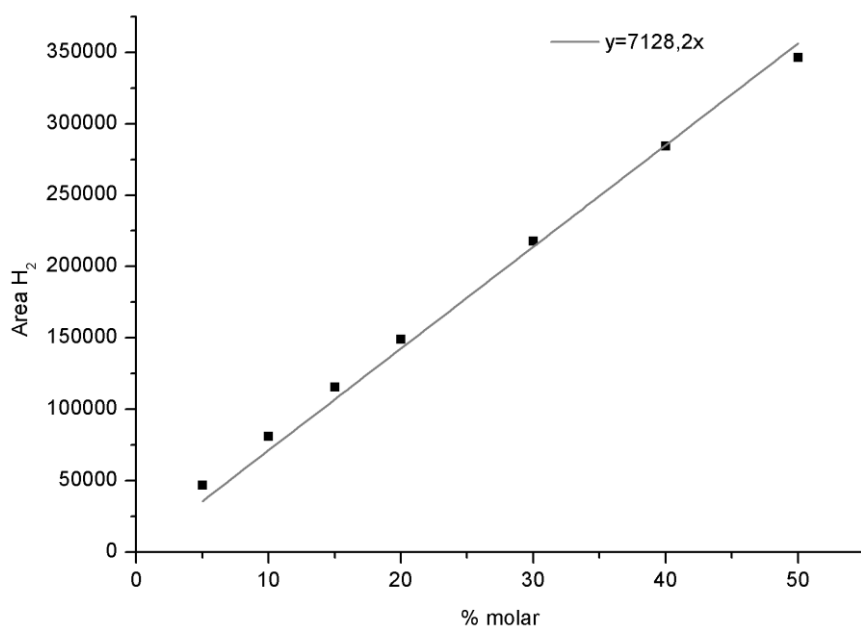


Gráfico 4 - Calibração do cromatógrafo para o gás Hidrogénio. Cada valor de Área corresponde a uma determinada percentagem molar de gás.

CO₂, DIÓXIDO DE CARBONO

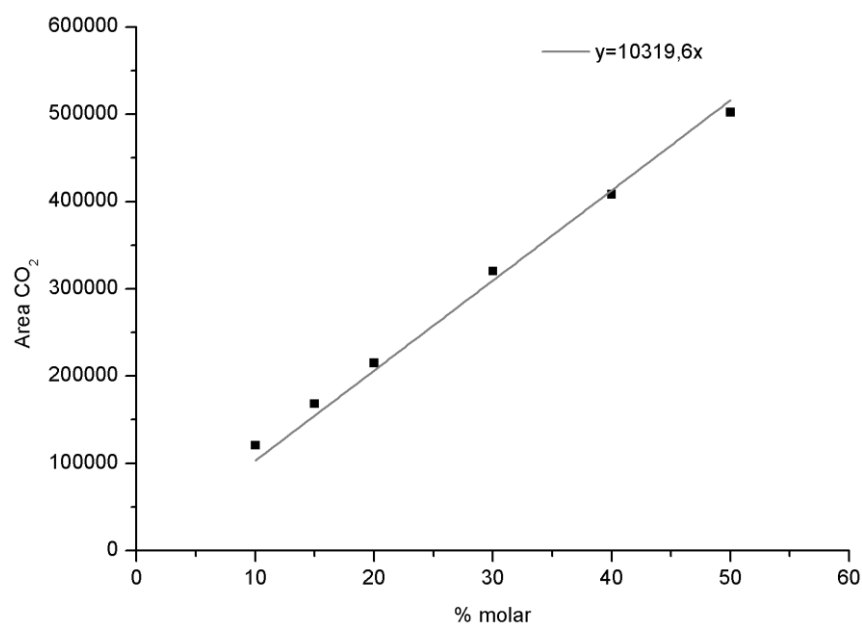


Gráfico 5 - Calibração do cromatógrafo para o gás Dióxido de Carbono. Cada valor de Área corresponde a uma determinada percentagem molar de gás.

He, HÉLIO

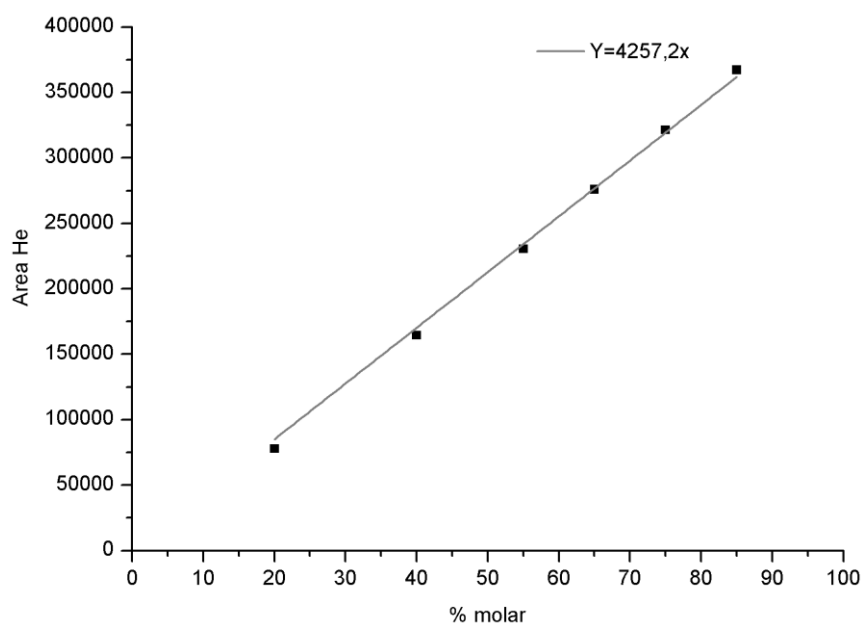


Gráfico 6 - Calibração do cromatógrafo para o gás raro Hélio. Cada valor de Área corresponde a uma determinada percentagem molar de gás.

Ao longo do tempo de Reação, registaram-se as percentagens molares de cada componente da mistura reacional. Através desses valores determinaram-se as respetivas frações molares que contribuíram para a construção dos resultados em termos de Conversão de Metano e Oxigénio como reagentes, e Seletividade para o Monóxido de Carbono, Hidrogénio e Dióxido de Carbono, os Produtos da Reação de OPM.

Anexo 4 - Espectros de XPS

ALUMÍNIO

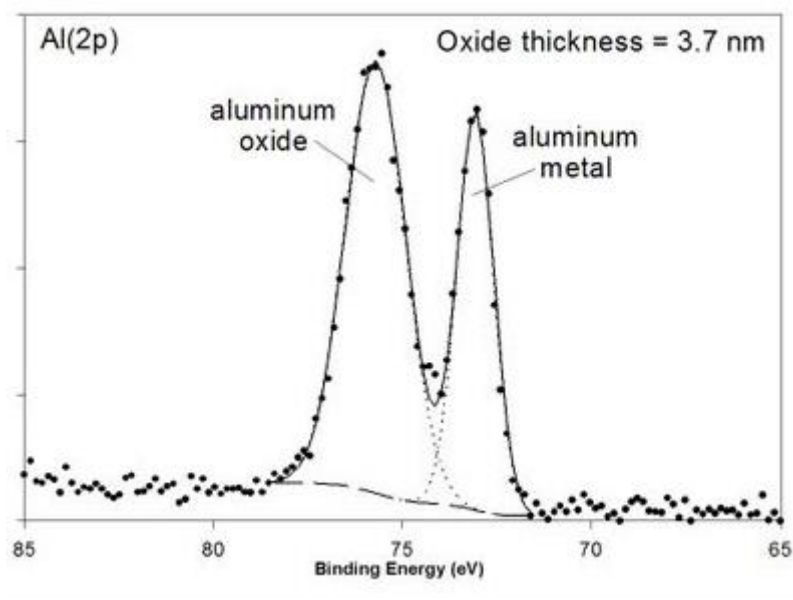


Figura 28 – Referência do espectro de XPS de Al 2p (Surface Science Western, 2013).

